



Université de Sherbrooke
Faculté de Génie
Département de Génie Électrique et Génie Informatique

Croissance épitaxiale des matériaux semi-conducteurs III-V et IV sur graphène pour des applications optoélectroniques

Thèse de Doctorat
Spécialité : Génie Électrique

Thierno Mamoudou Diallo

Jury: Abderraouf Boucherif (directeur)
Simon Fafard (Directeur)
Richard Arès (co-directeur)
Ali Soltani (rapporteur)
Denis Machon (examineur)
Laetitia Vincent (examinatrice externe)

« On a le choix dans notre vie entre être heureux et avoir raison »

Marshall Rosenberg

RÉSUMÉ

L'hétéroépitaxie conventionnelle permet la croissance épitaxiale de couches cristallines de haute qualité sur des substrats compatibles. Cependant, en raison des désaccords de maille/thermique, la formation de défauts cristallins tels que les dislocations dans les couches hétéroépitaxiales entrave fortement l'hétérointégration de divers semi-conducteurs et le développement de dispositifs de haute performance. Alternativement, l'épitaxie Van der Waals (VdWE), un nouveau paradigme de croissance épitaxiale permet la croissance des semi-conducteurs cristallins sur des matériaux 2D sans les contraintes susmentionnées. Ce nouveau concept d'hétéroépitaxie mettant en œuvre de faibles interactions de type VdW est principalement dicté par les propriétés de la surface des matériaux 2D. Le graphène, combinant la flexibilité mécanique et la faible liaison de surface, s'est avéré être l'un des matériaux 2D les plus populaires pour la croissance épitaxiale VdW. Ce concept a suscité un grand intérêt dans la communauté scientifique, mais sa mise en œuvre est entravée par la compréhension incomplète et immature des processus gouvernant l'étape de nucléation. Ainsi, cette question reste ouverte, car aucune solution viable n'a encore été proposée et il n'y a pas de vision claire sur cette étape fondamentale de la croissance. En effet, la nucléation étant un processus éphémère est très difficile à observer en détail avec les techniques d'analyse conventionnelles post-croissance. En outre, les chercheurs n'ont pas pu fournir de preuves tangibles pour les nombreuses spéculations proposées sur la cinétique des premiers stades de la croissance des semi-conducteurs à 3D sur le graphène (2D). Ce défi a soulevé la question suivante : « Le graphène est-il le substrat ultime pour résoudre les défis fondamentaux de l'hétérointégration des matériaux ayant des désaccords de maille? ». Pour cette raison, les mécanismes gouvernant la nucléation des matériaux sur graphène font l'objet de débats depuis plus d'une décennie.

Dans cette thèse, nous avons démontré pour la première fois l'épitaxie VdW de Ge sur monocouche suspendue de graphène (S-SLG) par observation directe à l'intérieur d'un microscope électronique en transmission (TEM). Pour ce faire, la synthèse de couches de graphène de haute qualité a été développée. Le graphène a été synthétisé sur le Ge (100) par CVD en utilisant une voie compatible avec l'intégration verticale avec les semi-conducteurs. Lors de cette étude, nous avons démontré que l'état de surface du substrat joue un rôle crucial dans la qualité du graphène déposé. Ainsi, un traitement de surface efficace, basé sur l'acide bromhydrique (HBr) a été mis au point. En effet, des couches de graphène de haute qualité avec un ratio I_D/I_G aussi faible que 0,2 ont été obtenues sur substrat de Ge (100).

Pour mieux contrôler la nucléation qui est la phase centrale de la croissance cristalline, nous proposons de nouvelles perspectives à partir des observations en temps réel de la croissance in situ de Ge sur graphène en utilisant un TEM à haute résolution (HR). Nous avons étudié les mécanismes clés régissant la nucléation et la croissance du matériau 3D sur la surface du graphène. Alors que la faible énergie de surface du graphène rend difficile la nucléation de Ge sur la surface propre sans défaut, une stratégie en deux étapes a été proposée : Nucléation à basse température (220 °C) et recuit à des températures plus élevées afin d'améliorer la qualité cristalline des cristaux de Ge. À travers les images HRTEM, nous avons déterminé une taille critique de 0,7-1 nm² permettant la nucléation de Ge sur SLG. Cette taille critique, qui n'a jamais été rapportée avant ce rapport, est cohérente avec celle prédite par la théorie classique de la nucléation. En outre, les données en temps réel ont révélé que, en raison de faibles interactions vdW, les germes Ge peuvent flotter librement à la surface du substrat de graphène, et leur

coalescence est gouverné par un processus de murissement d'Ostwald extrême rapide. Notre observation majeure, cependant, a été l'implémentation des doubles hétérostructures de Ge/SLG/Ge (3D/2D/3D). Dans les conditions expérimentales employées, nous avons découvert une diffusion verticale (DV) des particules de Ge à travers le réseau hexagonal compact du graphène. Un tel phénomène intrigant ne peut être observé à l'aide des méthodes conventionnelles d'analyse ex situ, qui sont normalement réalisées après la croissance. Ces résultats ont mis en évidence le mécanisme de croissance des semi-conducteurs sur les monocouches de graphène et ont offert une nouvelle voie vers des dispositifs hybrides semi-conducteurs/graphène à hautes performances.

Finalement, dans l'ambition d'optimiser la croissance de matériaux III-V avec de bonnes propriétés pour la VdWE, une nouvelle approche d'épitaxie hybride a été mise au point et évaluée. Cette technique hybride d'épitaxie, utilisant à la fois des sources solides et gazeuses, est alternative aux techniques standards comme l'épitaxie par faisceaux moléculaires (MBE) et chimiques (CBE). Les résultats expérimentaux de la croissance d'AlInAs et de GaInAs sur substrats d'InP, ont démontré que cette nouvelle approche est efficace pour croître des couches avec d'excellentes propriétés cristallines, optiques et à faible dopage résiduel.

Mots-clés : Hétéroépitaxie, épitaxie Van der Waals, couches minces, graphène, nucléation, traitement de surface, germanium, semi-conducteurs III-V, croissance in situ, TEM.

ABSTRACT

Conventional heteroepitaxy allows epitaxial growth of highly crystalline layers onto compatible substrates. However, due to the lattice/thermal mismatch, the formation of crystalline defects such as dislocations in heteroepitaxial layers severely impede the heterointegration of various semiconductors with complementary properties and the development of high-performance devices. Alternatively, Van der Waals epitaxy (vdWE), a new paradigm of epitaxial growth can enable the growth of crystalline semiconductors on 2D materials without the aforementioned constraints. This new concept of heteroepitaxy, mediated by weak VdW interactions, is mainly dictated by the surface properties of emerging 2D materials, which also have many novel electrical, optical, thermal, and mechanical properties. Graphene, a 2D material that combines mechanical flexibility and weak surface bonding, is found to be one of the most popular for VdW epitaxial growth. This is currently the subject of intense research in the community, but tangible exploitation of such a compelling phenomenon is impeded by the immature and incomplete understanding of the nucleation and growth processes. Therefore, the question remains open as no viable solution was reached yet and there is no clear picture of the nucleation step. In fact, the nucleation process, which is a fleeting event is very difficult to observe in detail by using conventional ex situ analyses. Besides, researchers could not provide hard evidence for the several speculations involving the kinetics of three-dimensional (3D) crystal growth over 2D graphene, at early stages of growth process. This challenge raised the following question: “Is graphene the ultimate substrate to solve fundamental challenges of heterointegration of mismatched materials?” For matters as such, governing mechanisms for nucleation on graphene has been debated for more than a decade now; however, despite the promises of VdW epitaxy, the lack of understanding of basic phenomena is still a major obstacle to the new applications.

In this thesis, we demonstrated for the first time, in-situ TEM observation of VdWE of Ge on freestanding single layer graphene suspended graphene monolayers (S-SLG). To do this, the synthesis of high-quality graphene layers was developed. Using a compatible approach for the monolithic integration of 3D semiconductors on 2D materials, graphene was synthesized on germanium (Ge) (100) by CVD. In this study, we demonstrated that the physical and chemical surface state of the substrate play a crucial role in the quality of deposited graphene layers. Thus, an effective surface treatment, based on hydrobromic acid (HBr) has been developed. High-quality graphene layers with an I_D/I_G ratio as low as 0.2 were obtained on Ge (100).

To better control the nucleation that is the central phase of crystalline growth, we offer new perspectives from real-time observations of Ge's in situ growth on graphene using a high-resolution TEM. Through meticulous analysis of the collected video data, we investigated the key mechanisms governing the nucleation and the growth of sp^3 -bonded 3D material on the weakly interacting graphene surfaces. Whereas the low surface energy of the graphene layer prevented the nucleation of Ge over pristine and defect-free graphene, a two-step strategy consists of nucleating at low temperature (220 °C) and annealing at higher temperatures, resulted in growth of highly crystalline quality Ge. In view of the high-resolution TEM images, we determined a critical size of 0.7-1 nm^2 enabling the nucleation of Ge on SLG. This critical size, which has never been reported prior to this report, is consistent with the one predicted by the classical nucleation theory. Moreover, the real-time data revealed that, due to weak VdW interactions, the Ge germs can freely float on the surface of graphene substrate,

making the coarsening process of Ge layer to be dominated by a very fast Ostwald ripening process. Our major finding, however, was achieved by examining the 3D/2D/3D (2D/2D/2D) configuration of the Ge/graphene/Ge double heterostructures. Under the experimental conditions employed in our work, we recorded a vertical diffusion (VD) of Ge particles through the closely packed hexagonal ring of single layers of graphene. Such an intriguing and yet unexplored phenomenon cannot be obtained by means of the conventional ex situ analysis methods, which are normally carried out after the growth of material. These findings highlighted the growth mechanism of semiconductors on graphene monolayers and provided a new path to high-performance semiconductor/graphene hybrid devices.

Finally, in the ambition to optimize the growth of III-V materials with good properties for VdWE, a new hybrid epitaxy approach has been proposed and evaluated. This hybrid epitaxy technique, using both solid and gaseous sources, is an alternative approach to standard techniques such as molecular beam epitaxy (MBE) and chemical beam epitaxy (CBE). Experimental results of the growth of AlInAs and GaInAs on InP substrates showed that this new approach is effective in growing layers with excellent crystalline, optical properties, and low residual doping.

Keywords: Heteroepitaxy, Van der Waals epitaxy, thin layers, graphene, nucleation, surface treatment, germanium, III-V semiconductors, in situ growth, TEM.

REMERCIEMENTS

Une thèse n'est pas un exercice facile à réaliser tout seul. De ce fait, je dédie les dernières gouttes d'encre nécessaires à la finalisation de ce manuscrit au remerciement de toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont gravité autour de ce travail. Ces quelques lignes sont bien peu de choses pour vous remercier, mais témoignent de ma reconnaissance envers vous.

Tout d'abord, je remercie sincèrement mes directeurs de thèse, Pr Abderraouf Boucherif, Pr Richard Arès et Pr Simon Fafard, pour leurs conseils, leurs disponibilités, leurs encadrements et toutes les discussions fructueuses que j'ai partagées avec vous tout au long de cette formation doctorale. Avoir des directeurs sur qui compté est un grand atout et j'en suis reconnaissant.

Mes remerciements vont à l'endroit des professeurs Denis Machon, Ali Soltani et Laeticia Vincent d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse malgré les délais serrés et pour les remarques pertinentes, qui ont permis d'améliorer le manuscrit final.

Je tiens également à remercier Pr Gilles Patriarche, Pr J-C. Harmand et les membres du Nanomax du C2N pour leur aide et leur collaboration sur la croissance in situ. J'ai passé un moment agréable avec vous au C2N et à Nanomax, merci de m'avoir accueilli et permis d'utiliser cette technologie de pointe.

Un grand merci à Dr Roxana Arvinte et Dr Mohammad Reza Aziziyan pour vos conseils, votre suivi constant et en particulier tout le temps que vous m'avez consacré (même les weekends). Avoir des encadrants comme vous n'est pas donné à tous, merci pour votre amitié.

Je témoigne ma vive reconnaissance à Hubert Pelletier et Guillaume Bertrand, qui réparent tout ce que nous cassons et surtout d'avoir gardé notre « PEGGY » en pleine forme durant toutes ces années. Sans vous ce projet n'aurait pu aboutir dans les bonnes conditions, merci encore. Mes sincères remerciements vont également à mes collègues et amis épataxieurs sans qui l'épitaxie n'aurait pas été fun, en particulier Alex Brice Pougoué Mbeunmi, Mohamed El-Gahouchi et Mourad Jellite. Merci pour ces moments agréables et toutes ces nuits passées à côté de PEGGY. Merci à Guillaume Gommé, à Mihindou Mbina, à Javier Arias Zapata pour les discussions intéressantes et surtout pour les conseils précieux qui m'ont aidé à la rédaction de ce manuscrit. Bref, merci à tous les membres du groupe graphène pour la bonne atmosphère au sein de l'équipe. Un grand merci à toute l'équipe du LNN et du LCSM, en particulier René Labrecque, Pierre Langlois, Philippe Olivier Provost, Etienne Grondin, Daniel Blackburn.

Un remerciement particulier à Fatima pour ta présence et tous ces plats délicieux qui m'ont permis de juste me concentrer sur mes travaux et à mes amis d'ici et de là : Baba-Issa Ouro Koura mon voisin et frère de toujours, Raouda « miss busy », Khaoula (Mimi), Cheikh Pathé, FP, Samira, Baly, Imama, Elhadj, Madame Édith Fort, Abir. Vous avez tellement contribué à l'aboutissement de cette thèse, une vraie chance de vous avoir et j'en suis très reconnaissant.

J'aimerais aussi remercier la fondation Arbour, MITACS pour le soutien financier et les subventionnaires CRSNG et FQRNT.

Enfin, je remercie ma famille et mes proches pour le soutien indéniable, les motivations incessantes et les encouragements durant tout mon parcours. Vous avez été ma plus grande source d'amour, d'inspiration et d'énergie, merci.

TABLE DES MATIÈRES

1. Chapitre I : Introduction	1
1.1. Contexte et problématique	1
1.2. Projet de recherche.....	4
1.3. Objectifs.....	5
1.3.1. Développer la synthèse de graphène de haute qualité sur substrat de germanium (Ge) (100)	5
1.3.2. Étude de la nucléation de matériaux semi-conducteurs (III-V et IV) sur des couches suspendues de graphène.....	6
1.3.3. Développement de couches III-V de haute qualité avec de bonnes propriétés optiques pour des applications optoélectroniques.....	6
1.4. Contributions originales.....	7
1.5. Applications potentielles.....	7
1.6. Organisation du document	8
2. Chapitre II : État de l'art	11
2.1. Croissance épitaxiale	11
2.1.1. Nucléation et premiers stades de croissance	14
2.1.2. Modes de croissance, énergies de surface et d'interfaces.....	19
2.1.3. Stades avancés de la croissance.....	20
2.2. Croissance épitaxiale de l'AlInAs/InP	25
2.2.1. Influence des paramètres de croissance.....	25
2.2.2. Conclusion	28
2.3. Graphène : substrat judicieux pour l'épitaxie	29
2.3.1. Généralités et propriétés.....	29
2.3.2. Synthèse et applications	30
2.3.3. Synthèse du graphène par CVD	31
2.3.4. Conclusion	36
2.4. Intégration des matériaux semi-conducteurs III-V sur graphène	39
2.4.1. Hétéroépitaxie conventionnelle (HE).....	39
2.4.2. Épitaxie Van der Waals (VdWE)	41
2.4.3. Croissance de films minces (III-V and IV) par QVdWE sur graphène	42
2.4.4. Épitaxie à distance (Remote épitaxie ou RE).....	47
2.4.5. Interaction entre la VdWE et la RE.....	48
2.4.6. Conclusion	49
3. Chapitre III : Techniques expérimentales	51
3.1. Dépôt du graphène par CVD.....	51
3.2. Préparation des échantillons pour la croissance in situ	54
3.2.1. Membranes chauffantes (E-Chips).....	55
3.2.2. Dépôt d'un isolant sur les E-chips.....	56
3.2.3. Transfert du graphène sur les E-chips	57

3.3.	Croissance in situ	61
3.3.1.	Microscope électronique en transmission (TEM)	62
4.	Chapitre IV ARTICLE : Traitement de la surface de Ge et synthèse de monocouches de Graphène de haute qualité.....	68
4.1.	Avant-propos	68
4.2.	INTRODUCTION	72
4.3.	EXPERIMENTAL METHODS.....	74
4.3.1.	Sample preparation.....	74
4.3.2.	Characterization	75
4.4.	RESULTS AND DISCUSSIONS	76
4.4.1.	Mechanism of thermal pit-like formation on Ge(100) and Ge(111) substrates.....	76
4.4.2.	Effect of annealing temperature on the thermal pit formation.....	81
4.4.3.	Effect of Ge surface treatment on the thermal pit formation.....	83
4.4.4.	Growth of graphene on Ge(100)	89
4.5.	CONCLUSION.....	94
4.6.	Acknowledgment	95
4.7.	Supplementary materials.....	96
4.7.1.	Experimental details.....	96
4.7.2.	Ge Substrates Annealing	96
4.7.3.	Graphene synthesis on Ge(100)	100
5.	Chapitre V ARTICLE: Développement d'une nouvelle approche d'épitaxie hybride pour la croissance de matériaux III-V de haute qualité	104
5.1.	Avant-propos	104
5.2.	INTRODUCTION	108
5.3.	EXPRIMENTAL DETAILS.....	109
5.4.	RESULTS AND DISCUSSION	111
5.4.1.	Sources calibration	111
5.4.2.	Growth of Al _{0.48} In _{0.52} As layers.....	112
5.4.3.	Growth of Ga _{0.47} In _{0.53} As layers	118
5.5.	CONCLUSIONS.....	125
5.6.	ACKNOWLEDGMENTS	126
5.7.	Supplementary information.....	126
5.7.1.	In-situ Reflection High-Energy Electron Diffraction (RHEED) of hybrid AlInAs epilayers	126
5.7.2.	Growth of AlInAs epilayers on InP (100) substrates by CBE using TriEthylAluminum (TEAl) precursor	127
5.7.3.	Leptos simulation of HR-XRD rocking curve for lattice matched AlInAs/InP grown by hybrid epitaxy	128
5.7.4.	Variation of In fraction in hybrid AlInAs epilayers as a function of growth parameters	128
5.7.5.	In-situ RHEED of GaInAs layers grown by CBE and hybrid epitaxy	129
5.7.6.	Surface morphology of GaInAs epilayers grown by CBE using TEGa and TMIn precursors...	130

5.7.7.	Crystalline properties of GaInAs epilayers grown by CBE.....	131
5.7.8.	LTPL measurements of GaInAs epilayers grown by CBE technique	132
5.7.9.	Variation of In and Ga fractions in hybrid GaInAs epilayers as a function of Tg.....	133
6.	Chapitre VI ARTICLE: Étude en temps réel de l'épitaxie Van der Waals sur mono-feuillet de graphène suspendu (S-SLG) à l'intérieur d'un microscope électronique en transmission à haute résolution (cas du Ge/S-SLG).....	135
6.1.	Avant-propos	135
6.2.	Introduction.....	137
6.3.	Results and Discussions.....	139
6.3.1.	Nucleation of Ge on S-SLG	139
6.3.2.	Nucleation and growth kinetics	144
6.3.3.	Crystalline structure and epitaxial relationship of Ge crystals	149
6.3.4.	Particle coarsening mechanism: Ostwald ripening.....	152
6.3.5.	Ge atom diffusion through SLG in double heterostructures Ge/S-SLG/Ge	155
6.4.	Conclusion	161
6.5.	Acknowledgment	162
6.6.	Supplementary material	162
6.6.1.	Materials and Methods.....	162
7.	Chapitre VII : Conclusions et Perspectives	174
	LISTE DES RÉFÉRENCES.....	179

LISTE DES FIGURES

Figure 1-1: (a) Énergie de gap en fonction du paramètre de maille des s/c III/V et II/VI [13]. (b) Mobilité des électrons (carrés rouges) et des trous (cercles bleus) en fonction du paramètre de maille des matériaux III-V, ainsi que pour le Si et le Ge. Les flèches indiquent l'influence de la contrainte sur la mobilité [4].	2
Figure 2-1: Schéma du principe des principales techniques d'épitaxie.	13
Figure 2-2: Comparaison des techniques de croissance dépendamment des sources utilisées et de la nature du faisceau [37]. ATM (pression atmosphérique) et LP (basse pression).	14
Figure 2-3 : Mouillage d'un substrat par un germe. γ_e , γ_s , γ_i représentent, respectivement, les énergies libres de surface de la couche épitaxiale, du substrat et de l'interface [34].	15
Figure 2-4 : Schéma illustrant les processus de base sur le substrat lors de la nucléation [40].	16
Figure 2-5 : Les principaux modes de croissance épitaxiale [34].	20
Figure 2-6 : Mécanismes impliqués à différentes étapes de la croissance[43]. Le mécanisme de coalescence participe en même temps aux étapes initiales et à celles avancées de la croissance.	21
Figure 2-7 : Illustration de la croissance des cristaux par OR [45]. Les petites particules se dissocient et transfèrent leurs atomes aux plus grandes particules.	23
Figure 2-8 : Analyse des propriétés des couches d'AlInAs/InP en fonction de la température de croissance (ratio V/III = 106) : (a) largeur des pics PL et XRD, (b) désaccord de maille et rapport des intensités XRD [52].	25
Figure 2-9 : Analyse des propriétés structurales et optiques des couches d'AlInAs/InP en fonction du ratio V/III. (a) largeur et intensités des pics PL, (b) largeurs et rapport des intensités des pics XRD [57].	27
Figure 2-10 : (a) Propriétés physiques et chimiques du graphène [68]. (b) Publications sur le graphène de 2007 à 2020 (juillet) (source Scopus).	30
Figure 2-11 : Comparaison de la qualité et du coût pour différentes voies de productions du graphène. CVD est la voie la plus populaire vers du graphène à grande échelle, moins cher et à haute qualité [2].	31
Figure 2-12 : Schéma du mécanisme général du processus de dépôt de graphène par CVD : transport et réactions [76].	32
Figure 2-13 : Monocouche de graphène monocristallin cru sur Ge (110). (a) illustration de la croissance catalytique de la monocouche de graphène à partir de germes unidirectionnels et alignés. (b) image MEB des germes de graphène au début de la croissance. (c) photo du graphène cru sur un wafer de 5.08 cm de Ge/Si(110). (d) image TEM à haute résolution de la monocouche de graphène. (e) image TEM en cross-section démontrant que la couche est bien une monocouche [97].	36
Figure 2-14 : Épitaxie conventionnelle. (a) forme libre de la couche et du substrat avec les paramètres de maille naturels, (b) couche épitaxiale contrainte sur le substrat (croissance pseudomorphique), (c) couche partiellement relaxée engendrant un défaut (dislocation) [14].	40
Figure 2-15 : Illustration schématique de l'épitaxie purement Van der Waals (a) et l'épitaxie Quasi-Van der Waals : 2D/3D (b), 3D/2D (c).	42
Figure 2-16 : (a) Configuration atomique de la structure GaAs/graphene/Si, (b) schéma illustrant la disposition du buffer de graphène lors de la croissance [112].	43
Figure 2-17 : Illustration de la croissance de la croissance de GaAs sur Si par QVdWE à différentes étapes, (i) transfert du graphène sur le Si, (ii) initiation de la croissance par une précouche de Ga et d'As, (iii) dépôt de la couche de nucléation de GaAs, (iv) croissance d'ilots 3D de GaAs à 600°C [112].	45
Figure 2-18 : Images MEB d'échantillons de Ge crus à 450°C pour 40 min sur différents matériaux 2D transférés sur substrats SiO ₂ /Si : (a) monocouche de graphène, (b) graphène traité à l'ozone, (c) Ge cru sur un empilement de	

graphène/h-BN. (d-f) images TEM en cross-section : (d) nanocristal de Ge cru sur substrat de Gr/SiO₂/Si, (e) grain de Ge cru sur du Gr/SiO₂/Si traité à l’ozone, (f) Ge cru sur un empilement de graphène/h-BN [114]..... 46

Figure 2-19 : Remote épitaxie de différents matériaux et interaction entre la RE et la VdWE. (a) EBSD de la RE de GaAs et image TEM de l’interface GaAs/Gr/GaAs illustrant l’interaction atomique à travers le graphène. (b) photos des couches détachées de GaAs, InP, GaP, GaN et LiF après la RE, et EBSD de ces couches montrant leur nature monocristalline. (c) épaisseurs du graphène versus l’ionocité pour illustrer la profondeur de pénétration des interactions. (d) Schéma (haut) et images EBSD (bas) de couches de GaN exfoliées en fonction du nombre de couches de h-BN : 1ML/h-BN (gauche), 2ML/h-BN (milieu) et 3ML/h-BN (droite) [24], [117]. 48

Figure 3-1 : photo du montage expérimental (four à tube Carbolite) utilisé pour la CVD. 51

Figure 3-2 : Réacteur d’épitaxie utilisé pour la mise en œuvre de la croissance hybride. 54

Figure 3-3 : Schéma illustratif d’une puce E-chip montrant les trous de la partie chauffante. 56

Figure 3-4 : schéma d’une E-chips après le dépôt de l’oxyde et le transfert de graphène. 56

Figure 3-5 : Échantillon de graphène à transférer : (a) photo, (b) structure..... 57

Figure 3-6 : (a) différentes étapes du transfert du graphène: (1) détachement du film PMMA/Gr du polymère, (2) report du film PMMA/Gr vers un autre substrat, (3) dissolution du PMMA. (b) le processus pour exécuter l’étape (1). 59

Figure 3-7 : Images SEM des E-chips après le transfert de graphène par différentes techniques : (a) nettoyage standard avec l’acétone montrant que la plupart des couches de graphène ont éclaté (b) nettoyage avec la technique aux lingettes (fait maison) montrant les trous couverts par du graphène suspendu. (c) spectre Raman du graphène suspendu. Les cercles rouges montrent des trous vides sans graphène suspendu et les bleus des trous avec des couches suspendues. 61

Figure 3-8 : Schéma de fonctionnement d’un TEM. Adapté à partir de [34]. 64

Figure 3-9 : Setup expérimental du Nanomax : (a) Intérieur du microscope et disposition du porte-échantillon (b) photo du Nanomax, (c) porte échantillon spécifique des E-chips [121]. 65

Figure 4-1 : Images of Ge(100) surface after an annealing process at T= 910 °C under Ar/H₂ gas mixture: (a) Optical micrograph; (b) top view and (c) high magnification SEM micrographs showing pyramidal shaped pits with a square base and the edges oriented towards [110] direction; (d) AFM image and (e) higher magnification AFM image showing the facets of thermal pits. (f) Depth of the pits formed on Ge (100) and shown in (d). p1 to p4 denote different pits (red circles) on Ge (100) shown in (d). The average pit depth is 404 nm. 78

Figure 4-2 : Images of Ge(111) surfaces after annealing process at T= 800 °C under a gas mixture of Ar/H₂. (a) Optical micrograph (b, c) top-view SEM images showing the triangular-shaped pits. (d, e) AFM images showing the facets of thermal etch pits. (f) depth of the pits shown on (d). The average pit depth is 311 nm. p1 to p4 denote different selected pits (red circles) presented in (d). 80

Figure 4-3 : Impact of annealing temperature on the formation of pit-like defects (a) density, (b) area, and (c) depth on Ge (100) and Ge (111); (d) shows pit area for Ge (100) with an extended view. 83

Figure 4-4 : XPS spectra of Ge 3d for a 6° offcut Ge (100) substrate before cleaning, (a) Box or as-received, and after different cleaning with (b) HF, (c) HCl, (d) HBr. Samples were dipped for 5 min in the halogen acids during the cleaning and were directly loaded into the XPS machine. 87

Figure 4-5 : Images of Ge(100) surface annealed at T= 910 °C under Ar/H₂ gas mixture after HCl and HBr cleaning. Optical micrographs are (a) HCl treated surface; (b) HBr treated surface, and top-view SEM micrographs are (c) HCl treated surface; (d) HBr treated surface. HBr cleaning leads to a pit-free surface. (e and f) 20 × 20 μm² scanned area AFM image of a HCl and HBr treated Ge (100) surfaces, respectively, after annealing at 910°C. HCl treated surfaces exhibit thermal pits with a heavy surface roughness (RMS 85±0.4 nm) whereas, HBr treated surfaces are pit-free and smoother (RMS 5±0.1 nm). 89

Figure 4-6: Raman spectra collected from the graphene layers grown on Ge (100) surfaces treated prior to the growth process by: (a) HF + DIW, (b) HCl + DIW, (c) HBr + DIW, and from line scans at 3 different points following these 3 surface treatments: (d) HF + DIW, (e) HCl + DIW, (f) HBr + DIW. Only D and G bands are shown for quality comparison.	94
Figure 4-7 : Schematic illustrating: (a) Annealing process of substrates, (b) preparation of graphene films on Ge substrates by CVD.....	96
Figure 4-8 : Optical microscopy (a) and SEM (b) micrographs of Ge(100) substrate before annealing	97
Figure 4-9: SEM image of an elongated thermal pit on Ge(100) after annealing at 910°C showing an inverted pyramid and a rectangular base.	97
Figure 4-10: Optical microscopy (a) and SEM (b) images of thermal pits formed on Ge(111) after annealing at 910°C, showing wormlike structures.....	98
Figure 4-11: AFM images of thermal pits formed on Ge(111) after annealing at 910°C: (a) 3D topography showing the facets on a triangular pit, (b) a pit at the top of a hillock, (c) profile of the thermal pit shown in (b).....	99
Figure 4-12: 2D projection of the outermost and the second layer of atoms (111) and (100) planes showing the bonding and relative position of the atoms [140].	99
Figure 4-13: (a) High-resolution XPS spectrum of Ge 3d for a de-passivated Ge (100) surface after HBr treatment. (b) Area ratios of Ge ^{+x} /Ge ⁰ (x= 1, 2, 3) as a function of cleaning process. The ratios were extracted from XPS data	100
Figure 4-14: (a) Raman spectra of graphene synthesis on Ge (100), using different growth duration, (b) FWHM of the 2D band and the intensity ratio of the 2D and G bands as a function of the growth duration, (c) FWHM of the 2D band and the intensity ratio of the D and G bands as a function of the growth duration.	101
Figure 4-15: Raman spectra of graphene synthesis on Ge(100) using different CH ₄ :H ₂ flow ratios. The FWHM of the 2D band were 46 cm ⁻¹ and 66 cm ⁻¹ for growth at 0.053 and 0.087 flow ratios, respectively.	102
Figure 4-16 : SEM micrographs of as-grown graphene layers on Ge (100) following 3 different surface treatments: (a) HBr, (b) HCl, (c) HF. The red arrows in (a) indicate bilayers. Thermal pits are formed on the HCl and HF treated surfaces, which explain the very poor quality of the graphene layers in these 2 cases.....	103
Figure 4-17 : Full-Raman spectra of graphene on Ge (100) grown at 910 °C collected from regions inside the thermal pits. The high intensity of the D band is ascribed to the high surface roughness induced by the thermal pits. The high roughness leads to the formation of disordered sp ³ bonded carbon, amorphous C and turbostratic structures.	103
Figure 5-1: (color online) Effusion cells calibration for (a) Al cell during AlAs/GaAs growth at T _g = 565°C and (b) In cell during InP/InP growth at T _g = 530°C.	112
Figure 5-2 : (color online) Lattice mismatch and surface roughness (RMS) of AlInAs layers as a function of (a) T _g and (b) AsH ₃ pressure.....	113
Figure 5-3 : (color online) (a) Lattice mismatch as a function of TMIn pressure and (b) HR-XRD rocking curve of (004) reflection of AlInAs/InP structure.....	115
Figure 5-4 : (a) Nomarski micrograph and (b) 2 × 2 μm ² (1.63 nm Z-scale) scanned area AFM image of an AlInAs layer grown on InP (001) substrates at T _g = 500°C.	116
Figure 5-5 : LTPL spectra collected from AlInAs layers with thickness of (a) 200 nm; (b) 4 μm.....	117
Figure 5-6 : (color online) (a) Lattice mismatch as a function of TEGa pressure and (b) HR-XRD rocking curve of (004) reflection of lattice matched GaInAs/InP structure.....	120
Figure 5-7 : (Color online) (a) Nomarski micrograph and (b) 2 × 2 μm ² (7.33 nm Z-scale) scanned AFM image of GaInAs epilayer grown on InP (001).	121

Figure 5-8 : LTPL spectrum collected at 20 K from a 2.5 μm thick GaInAs layer.	122
Figure 5-9 : (color online) (a) GaInAs lattice mismatch and (b) RMS roughness measured as a function of growth temperature.	124
Figure 5-10 : LTPL spectra collected at 20K on 350 nm thick hybrid GaInAs epilayers grown at different growth temperature.	125
Figure 5-11 : (color online) RHEED pattern along [110] direction for: (a) an InP substrate after native oxide desorption at $T = 540\text{ }^\circ\text{C}$ (b) during hybrid growth of AlInAs epilayer on InP (001) substrate at $T_g = 500\text{ }^\circ\text{C}$. ..	127
Figure 5-12 : (color online) (a) Nomarski micrograph and (b) HR-XRD curve in the vicinity of (004) reflection of AlInAs/InP grown at $T_g = 500\text{ }^\circ\text{C}$	128
Figure 5-13 : (color online) HR-XRD rocking curve of (004) reflection of AlInAs/InP structure and corresponding simulation using Leptos software.	128
Figure 5-14 : (color online) Indium fraction determined for hybrid $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ epilayers as a function of: (a) growth temperature and (b) AsH_3 pressure.	129
Figure 5-15 : (Color online) RHEED patterns along [110] and [-110] direction for GaInAs epilayers grown at $T_g = 500^\circ\text{C}$ by: (a), (b) hybrid epitaxy showing a (1×3) reconstruction, (c) CBE.	130
Figure 5-16 : (Color online) (a) Nomarski micrograph and (b) $2 \times 2\ \mu\text{m}^2$ (5.47 nm Z-scale) area scan AFM image of GaInAs epilayer grown by CBE on InP (001) substrate at $T_g = 500\text{ }^\circ\text{C}$	131
Figure 5-17 : (color online) (a) Lattice mismatch as a function of TEGa pressure, (b) HR-XRD rocking curve of (004) reflection of a lattice matched GaInAs/InP layer grown at $T_g = 500\text{ }^\circ\text{C}$ and (c) pattern for the X-ray rocking curves mapping on 2-inch wafer.	132
Figure 5-18 : 32 K LTPL spectra collected on 2.5 μm thick GaInAs layers grown by hybrid epitaxy and CBE.	133
Figure 5-19 : (Color online) In and Ga fractions determined for an GaInAs epilayer grown by hybrid epitaxy as a function growth temperature.	134
Figure 6-1 : Analysis of in situ TEM growth of Ge on suspended single layer graphene (S-SLG). (A) TEM image of Ge germs during the nucleation process. Some germs are growing while others are still nucleating (see red arrows). (B) Particle area distribution showing the limit size enabling the nucleation of Ge on the S-SLG. (C) Schematic illustration of different types of atoms in a germ. Blue circles are periphery atoms with dangling bonds and hatched red ones are internal atoms (D) Number of visible particles versus time steps. The germ areas were determined from HRTEM growth videos. (E) High-resolution TEM image of a Ge crystal during the growth process.	143
Figure 6-2 : Analysis of the kinetics of Ge growth on S-SLG from real-time TEM observations: (A) HRTEM image sequence showing the nucleation and initial growth of a single Ge germ on S-SLG at $T_g=350^\circ\text{C}$. (B) Analysis of the Ge lateral growth rate (dA/dt) as a function of the particle area, A , at 350, 400 and 600 $^\circ\text{C}$. (C) lateral growth (dA/dt) as a function of the particle area (A) for 3 different particles at 400 $^\circ\text{C}$. (D) Particle's area versus elapsed time from the initial nucleation presented in (B). (E) Area as a function of elapsed time for the 3 particles presented in (C). The particle areas were measured from the growth videos. All analyzed nuclei showed the same general growth behavior.	149
Figure 6-3: Crystalline structure and epitaxial relations of the Ge particles during the in-situ growth on S-SLG. (A) HRTEM of a Ge particle grown at $T_g = 350\text{ }^\circ\text{C}$, showing the atomic plans, (B) FFT image of the Ge particle presented in (A) showing the relative position of the Ge atoms in (220) plans with respect to the graphene layer. Spots are family planes of (220), which has an axis zone of (111). Those germs have an interface (220) Ge \parallel (10-10) Gr. In this configuration Ge atoms are at the top of the graphene atoms i.e. the Ge atoms are adsorbed in a T-site (top) on the single layer graphene. (C) HRTEM of a Ge germ deposited at $T_g = 600\text{ }^\circ\text{C}$, showing a crystal in the zone axis, (D) FFT image of the Ge crystal presented in (C) showing (111) planes, which have a [220] zone axis. Here, the germs are diamond cubic, but we are not able to identify the graphene spots after the growth of Ge.	

(E) schematic representation of diffraction patterns, showing the position of Ge and C atoms in the configurations of T-site presented in (B). (F) schematic representation in the reciprocal space of the theoretical B-site. Red and black circles are Ge and C spots, respectively..... 152

Figure 6-4: Analysis of the particle coarsening during the in-situ TEM observation of Ge growth on S-SLG. (A) HRTEM images showing the sequence of a very fast Ostwald ripening process resulting in a single crystalline particle, bigger than the original constituent particles, without a grain boundary (W/O GB), at $T_g = 400^\circ\text{C}$. the particle areas are as follows: $P1 = 252.1 \text{ nm}^2$, $P2 = 78 \text{ nm}^2$, $P3 = 44.2 \text{ nm}^2$, $P4 = 51.5 \text{ nm}^2$. These particles are separated by: $P1P2 = 1.02 \text{ nm}$, $P2P3 = 1.217 \text{ nm}$, $P2P4 = 0.907 \text{ nm}$, $P1P3 = 1.986 \text{ nm}$. (B) HRTEM images showing the sequence of particle coalescence process resulting in a particle with (W/) a GB (yellow line). $P1' = 301 \text{ nm}^2$, $P2' = 373 \text{ nm}^2$ and $P1P2 = 0.58 \text{ nm}$. The images both in A and B are separated to each other by 0.25 s (C) Plot of particle area distribution illustrating the critical size that enabled particle coarsening W/O GB during the in-situ growth of Ge on S-SLG. The germ areas were determined from HRTEM growth videos. (D) schematic illustration of OR and classical coalescence processes..... 154

Figure 6-5: In-situ TEM observation of Ge/S-SLG/Ge heterostructures growth by UHV-CVD. (A) Schematic illustration displaying Ge crystals growing on both sides of a suspended single layer graphene. (B) Sequence of HRTEM images (with 0.25s intervals) illustrating a vertical diffusion (VD) (exchange) of Ge nanostructures through the single graphene layer at $T_g = 400^\circ\text{C}$. P1 and P3 are Ge particles located on the same side, whereas P2 is located on the opposite side. (C) plot of the particle area decreasing, for P2, during the vertical diffusion as a function of frames. Each frame is 0.25s. (D) schematic illustration showing the diffusion of a Ge atom through the S-SLG from one side (F1) to another side (F2) and its bonding processes. (E) schematic illustration displaying the different energy barriers during the vertical diffusion from one side to another side, through the S-SLG: (1) Bond breaking between the atom and its neighbors from the germ face 1, (2) Crossing of the graphene layer, (3) Bond formation b/w the atom and its neighbors on the germ face 2. E1, E2, E3 are the energies involved in the different steps..... 160

Figure 6-6 : (A) schematic illustration of the E-chip (substrate) used for the in-situ TEM growth. The right scheme displays the central membrane of the chip exhibiting the 9 holes with $8\mu\text{m}$ diameter and separated by $12\mu\text{m}$. (A) Pictures of the sample holder, which provides the Joule effect heating system of the chip. The design of this sample holder allows to process heating by Joule effect, a stable and uniform heating of the chip, and a high thermal stability ($<0.1^\circ\text{C}/\text{min}$). (C) schematic illustration of an E-chip showing the different layers after the aluminum oxide (Al_2O_3) deposition. The oxide prevents a direct contact between the graphene layer and the chip's pads and thus avoiding the short-circuit..... 165

Figure 6-7 : Sample preparation for the in situ TEM experiments (A) Schematic illustration showing the different steps of the graphene transfer process: (1) release of the PMMA/SLG layer in deionized water (DIW), (2) Fishing and deposition of the floating PMMA/SLG layer on the targeted substrate (E-chips), (3) Dissolution of the PMMA sacrificial layer to generate the S-SLG. (B) SEM images of transferred SLG on the E-chip displaying the freestanding graphene layers. Blue circles show the presence of a suspended layer. (C) Raman spectrum of a S-SLG showing a monolayer with a high quality ($I_D/I_G = 0.095$). This spectrum was recorded with a 532 nm laser and an integration time of 5s. (D) HRTEM image of the single layer graphene before the growth showing the PMMA residues remained during the cleaning process. Those residues act as preferential nucleation sites. (E) HRTEM image illustrating the nucleation of Ge on the PMMA residues resulting in polycrystalline growth.... 166

Figure 6-8 : HRTEM images displaying the sequence of a simple coarsening process resulting in a single particle during the in situ observation of Ge growth at $T_g = 400^\circ\text{C}$. P1 and P2 are the initial particles before the coarsening with surface areas of 44.5 and 107.7 nm^2 , respectively. P3 with a surface area of 127 nm^2 is the resulting particle after the coarsening by Ostwald ripening of P1 and P2. This clearly shows that the particle involved in the coarsening process is not added up. After the particle ripening, the reorganization is accompanied by atom evaporation. Due to the decreasing of the total surface area (total energy minimization) the energy made available by the coarsening process may, in principle, cause the evaporation of some of the material. (B) Plot of area as a function of elapsed time for 2 particles of Ge grown at 400°C , illustrating the jump of particle area (red ellipsoids) following a coarsening event. While P1' area jumped from 67 to 95 nm^2 , that of P2' jumped from 70 to 124 nm^2 after the coarsening process..... 167

Figure 6-9 : Analysis of the vertical diffusion of Ge atoms through the S-SLG during the in situ TEM observation of the Ge growth on SLG. (A) plot illustrating the particle area variation as a function of frames for three germs (P1, P2 and P3) involved in a vertical diffusion through the SLG presented in the Fig. 6-5B of the main manuscript. P1 and P3 are on the same graphene face and P2 is on the opposite side. P2 area is decreasing through the frames until it vanishes entirely between frames 4 and 5. Meanwhile P1 area is almost constant and P3 area is increasing, and thus showing that P2 is being absorbed by P3. Similarly, at frame 4 P1 is directly ripened by the P3 through a direct coarsening event between the germs. P1 and P2 decrease and P3 increases. Plots showing the variation of the particle areas and the overlap ratio between the germs involved in the vertical diffusion as a function step time at different T_g : 400 °C ((B), (C) and (D)), and 600 °C (E). E1, E2 and E3 are three different vertical diffusion events at 400 °C. These graphs show that the interactions between the germs through the SLG in the double heterostructures (Ge/S-SLG/Ge) increase with the increase of the overlap ratio, which is the ratio between the particle areas of the involved germs (diffusing and absorbing germs). The exchange is accelerated when the overlap ratio is $\geq 0.5 \pm 0.1$. In addition to the fact that the exchange is proceeded at the germ peripheries, the overlap ratio should be enough (at least half of the diffusing particle) to trigger the fast exchange between the germs on the two faces..... 168

Figure 6-10 : In-situ TEM observation of Ge/S-SLG/ Ge heterostructures growth by UHV-CVD. (A) Sequence of HRTEM images (0.25s of gap) illustrating a vertical diffusion (exchange) of Ge nanostructures through the freestanding graphene layer at $T_g = 400^\circ\text{C}$. P1 and P2 are Ge particles on opposite sides of the SLG. Through the frames we notice that the size of P1 is decreasing. This shows evidence that P1 is diffusing through the SLG at the overlap between the germs across the peripheries and the process is extremely fast as shown by the movie S5. (C) plot of the particle area decreasing of P1 during the vertical diffusion as a function of frames. Each frame is 0.25s. At frames 4 and 5, we can see a rest of P2, because the peripheries between the germs were no more touching each other i.e. the germs are far enough to exchange atoms. This is another evidence that the vertical diffusion always proceeded across the peripheries and once they are no more in contact, the diffusion process stops. (C) Schematic illustration of overlapped peripheries where the two germs are connected at two points (stars)..... 169

Figure 6-11 : Sequence of HRTEM images showing electrical interactions between Ge particles through the SLG at $T_g = 350^\circ\text{C}$. (A) P1 and P3 are on the same side and P2 is on the opposite side of the SLG. Due to the electrical transparency of the SLG, remote interatomic interactions are observed (orange highlight). The E field of a germ below the graphene can cross the single layer to interact with the particles arriving at the top surface of the graphene. We notice that P2 is changing its form due to these interactions. The same is observed in (B) where P4 is interacting with P2. the interactions can be seen clearly in the movie S6. In addition, the HRTEM image in (B) illustrates a total overlapping between particles but no vertical diffusion (VD) was observed. In fact, P4 is totally overlapped by P1 but is not diffusing through the SLG. This provides a further evidence showing that during the VD through graphene, the involved germs should be overlapped by their peripheries. 170

Figure 6-12 : Electron micrographs of the SLG used for the in situ experiments as provided by the supplier (Graphenea). (A) SEM image of a monolayer graphene transferred on 300 nm SiO_2/Si . The darker parts are bilayers. (B) Higher magnitude of the highlighted part in (A), showing grain boundaries and some parts of bilayers. (C) HRTEM image of monolayer graphene transferred on conventional TEM grids. The microscope (TEM) is operated at 80 kV acceleration voltage, the beam is monochromated to about 100 meV energy spread (as measured by full width at half maximum of the zero loss EELS peak), and the image corrector is tuned so that the third order spherical aberration coefficient is equal to $-20 \mu\text{m}$. Images are recorded on a pre-GIF camera with an exposition time equal to 1 s. 171

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2-1: Résumé des propriétés de quelques couches d'AlInAs/InP crues par différentes techniques épitaxiales.	28
Tableau 2-2 : Avantages et inconvénients lors de la croissance épitaxiale d'AlInAs/InP en utilisant des sources solides et des sources gazeuses.....	29
Tableau 2-3: Qualité des couches de graphène et conditions expérimentales de quelques cas de synthèse de Gr par CVD sur des surfaces catalytiques de Cu et de Ni.	33
Tableau 2-4 : Conditions expérimentales et qualité des couches de graphène obtenues lors de la croissance directe sur substrat de silicium.	34
Tableau 2-5: Synthèse des avantages et inconvénients des différents substrats utilisés pour la croissance de graphène.	37
Tableau 2-6 : Résumé des conditions de croissance de graphène sur Ge par CVD et qualité des couches résultantes pour différentes études (HC : hydrocarbure).....	38
Tableau 2-7: Énergies libres de surface de différents matériaux 3D et 2D (G, MLG) [112].....	43
Tableau 2-8: Énergies d'adsorption et de migration des adatoms de Ga et As sur le site préférentiel d'une bicouche de graphène obtenues par des calculs de DFT.....	44
Tableau 5-1 : Simulation parameters.....	128
Tableau 6-1 : features of the commercial graphene layers used during our experiments.	171
Tableau 6-2 : fitting parameters for different temperatures presented in Fig. 2C and 2E of the main manuscript.	172
Tableau 6-3 : Summary of other factors influencing the vertical atomic diffusion through the graphene layer. .	172

1. Chapitre I : Introduction

1.1. Contexte et problématique

Le graphène avec ses propriétés remarquables (électriques, optiques, mécaniques, thermiques, etc.) a attiré beaucoup d'intérêt pour remplacer certains matériaux dans plusieurs applications. Ces applications incluent l'électronique à haute vitesse, l'information quantique, le stockage d'énergie, l'optoélectronique, les technologies bio-intégrées, etc. [1], [2]. Bien que le graphène soit très prometteur, la perspective de l'intégrer avec d'autres matériaux (Ge, Si, III-V...) est encore plus prometteuse et a attiré beaucoup plus d'attention [3], car ceci permettrait des applications à grande échelle. Par exemple, le combiner avec les matériaux semi-conducteurs III-V pourrait donner naissance à une toute nouvelle classe d'hétérostructures hybrides pour de nouvelles applications avancées. En effet, connu pour leur émission efficace de la lumière et des mobilités de porteurs élevées, les matériaux III-V sont au cœur de plusieurs technologies telles que les cellules solaires à haute efficacité, les diodes électroluminescentes (LED), les photodétecteurs, les lasers, etc. [4]. Cependant, cette hétérointégration présente encore des défis compte tenu de l'état de surface, l'énergie de surface et la mouillabilité de la surface du matériau 2D, le désaccord de maille et de symétrie entre ces matériaux et le graphène. Ainsi, la compréhension des mécanismes gouvernant l'intégration des matériaux 3D sur le graphène et leurs interactions sera d'un très grand intérêt scientifique et technologique.

L'hétéroépitaxie ou la croissance monocristalline d'un semi-conducteur sur un autre (substrat) a été l'une des méthodes les plus prometteuses pour intégrer de façon monolithique divers matériaux avec des propriétés variées [5]. Par exemple, l'intégration des matériaux semi-conducteurs III-V sur les substrats de silicium (Si) a été un sujet d'intérêt durant ces quatre dernières décennies [6]. En effet, comparés au Si, les matériaux III-V ont une structure de bande directe (figure 1-1a) et une mobilité de porteurs très élevée (figure 1-1b), les rendant de bons candidats pour les dispositifs électroniques à haute vitesse et pour des dispositifs optoélectroniques à hautes performances. Toutefois, malgré toutes ces années de recherche intensive, le succès de la croissance directe de matériaux III-V de bonnes qualités sur de tels substrats a été très limité. L'obstacle majeur à ce succès est le désaccord de maille important entre ces matériaux semi-conducteurs et le substrat (environ 4% pour le GaAs : Si, et près de 8% entre InP et Si) [6], [7]. La figure 1-1a illustre le diagramme d'énergie de bande interdite en

fonction du paramètre de maille de matériaux semi-conducteurs III-V et II-VI. Cette figure nous montre, dans une ‘situation idéale’ sans désaccord de maille, la panoplie d’hétérostructures possible à développer. Mais en réalité la combinaison de matériaux réalisable par hétéroépitaxie est souvent très limitée. En effet, au-delà d’une certaine épaisseur, appelée épaisseur critique (épaisseur au-delà de laquelle s’opère la relaxation plastique), le désaccord de maille engendre des défauts (majoritairement des dislocations)[8]. Ces défauts cristallins entravent fortement l’hétérointégration directe et le développement des dispositifs électroniques et photoniques à hautes performances [5]. Plusieurs approches, au cours des dernières années, telles que les croissances pseudomorphiques et métamorphiques ont été proposées pour diminuer la densité de défauts dans les hétérostructures [9], [10], [11]. Dans le cas de la croissance pseudomorphique, l’épaisseur des couches doit être inférieure à l’épaisseur critique. Pour la croissance métamorphique, des couches tampons épaisses (plusieurs microns) [12] sont utilisées, mais pour un succès limité dans certains systèmes de matériaux. En plus, cette stratégie ne permet pas d’éliminer complètement les dislocations et peut être inefficace au-delà d’un désaccord de maille de 2% [5]. De ce fait, elle peut augmenter la complexité et le coût des hétérostructures [5]. Ainsi, l’hétéroépitaxie de matériaux semi-conducteurs à haute qualité requiert une technique alternative qui peut éliminer la limitation du désaccord de maille.

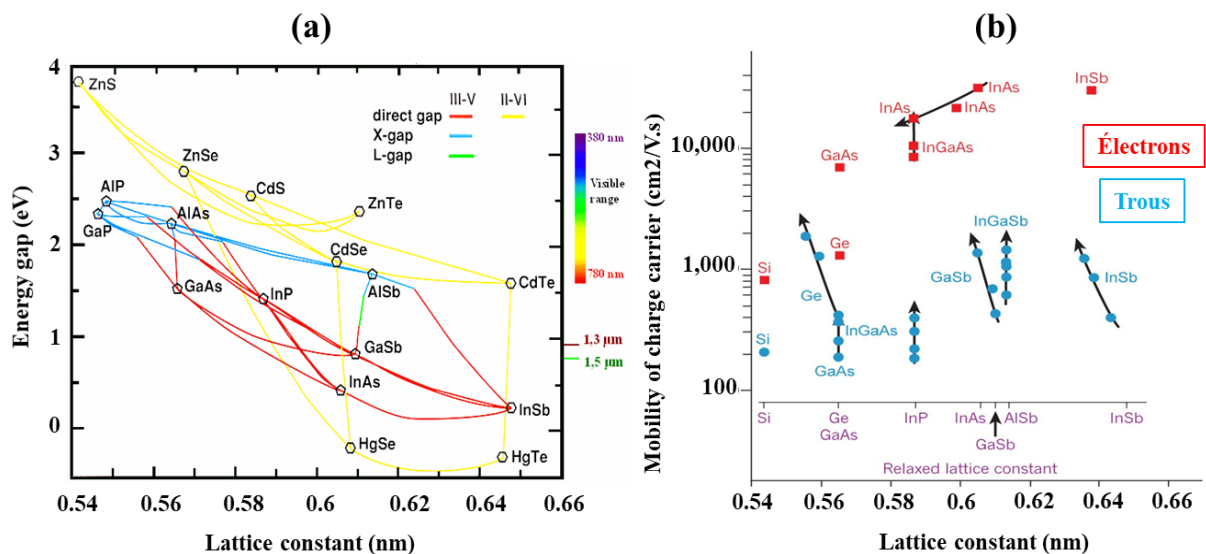


Figure 1-1: (a) Énergie de gap en fonction du paramètre de maille des s/c III/V et II/VI [13]. (b) Mobilité des électrons (carrés rouges) et des trous (cercles bleus) en fonction du paramètre de maille des matériaux III-V, ainsi que pour le Si et le Ge. Les flèches indiquent l'influence de la contrainte sur la mobilité [4].

Alternativement, grâce aux propriétés uniques et intéressantes des matériaux à deux dimensions (2D), une nouvelle classe d'hétéroépitaxie sans aucun prérequis sur le désaccord de maille a été développée. L'épitaxie Van der Waals (Van der Waals Epitaxy, VdWE) apparaît lorsque la couche épitaxiale est liée au substrat par des interactions faibles de type Van der Waals. Ceci permet d'éviter le processus de relaxation plastique menant à la formation de dislocations [14], [15]. En plus, cette approche pourvoit une opportunité unique d'utiliser les propriétés électriques, optiques, thermiques et mécaniques des matériaux 2D [16], [17], [18]. Ce concept a attiré beaucoup d'attention ces dernières années grâce aux récentes avancées de la recherche sur les matériaux 2D tels que le graphène, le h-BN, le MoS₂, etc. [1], [19]. En principe, sans le prérequis du désaccord de maille, une telle stratégie d'intégration n'est pas limitée aux matériaux similaires. Elle pourrait donc être applicable pour l'intégration flexible de matériaux radicalement différents avec des structures cristallines distinctes [20]. Toutefois, l'énergie de surface extrêmement faible des matériaux 2D (par exemple le graphène a une énergie de surface (48 mJ/m²) 30 fois plus faible que celle du silicium (1467 mJ/m²)), rend la croissance sur eux complexe. En effet, la croissance résulte à la formation d'amas à trois dimensions (3D) donnant naissance à des structures non planaires, rendant ainsi la formation de couches monocristallines assez compliquée [21], [22], [23].

Des études récentes [22], [5], [24], [25] ont montré que le graphène est un substrat prometteur pour la croissance de matériaux III-V (GaAs, InP, GaP...) et groupe IV(Si, Ge). Ces résultats représentent une avancée significative sur l'intégration des semi-conducteurs sur le graphène. Cependant, malgré ces résultats encourageants, il reste encore quelques défis à régler pendant la VdWE sur graphène. On comprend à la lecture de ces résultats que les mécanismes mis en œuvre à l'échelle atomique restent encore à élucider. Dans plusieurs cas, on remarque un manque de compréhension des mécanismes de la nucléation sur le graphène. Ceci soulève plusieurs questions : comment maîtriser et contrôler le processus de nucléation sur le graphène? Quels sont les mécanismes de nucléation et de croissance des matériaux 3D/graphène à l'échelle atomique? Comment la couche de graphène interagit-elle avec les matériaux épitaxiés dessus? Cette thèse apporte de nouvelles visions sur les mécanismes de nucléation et de croissance sur le graphène.

La réussite du processus de VdWE est également liée à la qualité du matériau 2D utilisé. Le graphène (Gr), une monocouche d'atomes de carbone assemblés en nid-d'abeilles a attiré beaucoup d'intérêts pour la recherche fondamentale et industrielle depuis sa découverte en 2004 [26], particulièrement après le prix Nobel de physique en 2010. Connue comme le « matériau miracle du 21^e siècle », il est léger, résistant, et il offre des propriétés électriques, thermiques et optiques exceptionnelles. Ces propriétés seront présentées un peu plus en détail dans le chapitre 2. Combiner le Gr aux semi-conducteurs (III-V, Si, Ge...) offrira un ensemble de propriétés complémentaires telles que la structure de bande directe des composés III-V avec les propriétés extraordinaires du Gr sur la plateforme bien établie du Si. Ceci permettra de mettre au point des dispositifs (optoélectroniques, photoniques, photovoltaïques, etc.) à hautes performances [27]. Par exemple, la synthèse du Gr sur Si aurait été une solution potentielle pour intégrer le Gr dans l'industrie mature du Si. Mais le dépôt direct du Gr sur Si résulte à des couches polycristallines et très défectueuses dues à la haute solubilité et la faible diffusivité du carbone sur la surface du Si [28]. En revanche, le germanium (Ge) est un meilleur candidat pour le dépôt de Gr de bonne qualité, dû à la faible solubilité de carbone dans le Ge et en plus il est compatible aux procédés de CMOS (complementary metal oxide semiconductor) [29]. Cependant, en se basant sur l'état de l'art existant, la qualité de la surface du Ge [30] avant le dépôt de Gr est un grand défi à surmonter, car toute déviation d'une surface parfaite résultera à la formation de défauts, des facettes et une couche non uniforme. Étant donné l'intérêt significatif de la recherche sur l'hétérointégration de différents matériaux à l'aide de la VdWE il y a un besoin évident d'élucider certains points et d'apporter de nouvelles visions sur les mécanismes fondamentaux gouvernant ces processus.

1.2. Projet de recherche

De ce qui précède, nous remarquons que les points à comprendre et à améliorer afin d'avoir une intégration réussie des semi-conducteurs III/V et IV sur les matériaux 2D (graphène) sont :

- Obtention d'une couche de graphène de haute qualité sur substrat compatible aux procédés CMOS (par exemple le Ge (100));
- Les interactions et la relation épitaxiale entre le graphène et le semi-conducteur;
- Le désaccord de maille entre les semi-conducteurs et le graphène ;
- Les mécanismes gouvernant la nucléation et la croissance sur graphène.

C'est dans ce contexte que s'inscrit ce projet de doctorat dont le but principal est d'explorer de nouvelles approches d'épitaxie pour croître des matériaux et des structures de haute qualité pour des applications optoélectroniques. Il est donc principalement ciblé sur l'hétéroépitaxie des matériaux III-V et les mécanismes de nucléations lors de l'épitaxie Van der Waals sur graphène. Dans la première partie de cette thèse (chapitre 4), nous proposons la synthèse de graphène de haute qualité sur substrat de germanium pour l'épitaxie Van der Waals. Nous avons développé un procédé de préparation de la surface du substrat qui a permis d'avoir des couches de graphène de haute qualité avec très peu de défauts. Dans la seconde partie (chapitre 6), nous étudions les mécanismes de nucléation des matériaux semi-conducteurs (cas du Ge) sur le graphène. Cette étude a été effectuée dans un microscope électronique en transmission (TEM) équipé d'une chambre de croissance in situ offrant une possibilité unique de voir les nanostructures se former atome par atome. Cette technique a permis d'observer en temps réel les processus gouvernant la nucléation et les étapes initiales de la croissance sur le graphène. Ce qui a permis également d'apporter une meilleure compréhension et de nouvelles visions sur la VdWE sur graphène. Ces perspectives pourront éventuellement être appliquées à d'autres matériaux 2D similaires. Enfin, dans la dernière partie de cette thèse (chapitre 5), une nouvelle approche d'épitaxie permettant la croissance de matériaux III-V de hautes qualités a été développée. Il s'agit d'une technique hybride d'épitaxie alternative aux techniques standards comme l'épitaxie par faisceaux moléculaires (MBE) et chimiques (CBE). Cette approche a été mise au point dans l'ambition d'optimiser la croissance de matériaux de haute qualité qui seront intégrés par la suite sur le graphène pour d'éventuelles applications. L'efficacité de cette nouvelle approche a été démontrée par la croissance de matériaux semi-conducteurs III-V de haute qualité pour des applications optoélectroniques.

1.3. Objectifs

Cette thèse se subdivise en trois objectifs principaux :

1.3.1. Développer la synthèse de graphène de haute qualité sur substrat de germanium (Ge) (100)

- Préparation de la surface du substrat de Ge pour la synthèse de graphène de haute qualité cristalline

La synthèse de graphène sur les substrats de Ge est un processus autolimitatif et contrôlé par la surface. Ainsi, les états chimique et physique de la surface du substrat sont cruciaux pour la synthèse de graphène de haute qualité. En effet, toute déviation d'une surface parfaite résultera à la nucléation de défauts ponctuels et allongés, et des couches non uniformes.

- Optimisation des conditions de croissance

Outre l'état de la surface du substrat, la qualité du graphène dépend des conditions de croissance telles que la température de dépôt, le temps de dépôt et le flux des précurseurs ($\text{CH}_4:\text{H}_2$). Ainsi, ici nous avons optimisé les conditions de synthèse afin de trouver les paramètres les plus adaptés pour la croissance des couches de haute qualité. La qualité des couches de graphène est essentielle pour les diverses applications et pour la VdWE, car le procédé est gouverné principalement par les propriétés de la surface du matériau 2D.

1.3.2. Étude de la nucléation de matériaux semi-conducteurs (III-V et IV) sur des couches suspendues de graphène

- Transfert des couches de graphène sur les membranes chauffantes PROTOCHIPS

Afin d'étudier le vrai processus de nucléation et d'éviter l'influence du substrat supportant les films de graphène, des couches suspendues ont été mises au point. Pour se faire, les couches de graphène ont été transférées sur des membranes chauffantes ayant des trous.

- Étude des mécanismes gouvernant la nucléation sur graphène

Dans le souci de déterminer et de comprendre les mécanismes de nucléation ainsi que les interactions entre la couche déposée et le matériau 2D (deux questions qui restent encore ouvertes dans la littérature), ces expériences ont été menées in situ à l'intérieur d'un TEM. Cet équipement permet d'observer expérimentalement et en temps réel des phénomènes non accessibles à travers les techniques d'analyse ex situ. Ces phénomènes élucident des questions fondamentales pour la croissance de bonne qualité de matériaux III-V et IV sur graphène.

1.3.3. Développement de couches III-V de haute qualité avec de bonnes propriétés optiques pour des applications optoélectroniques

- Mise en place d'une nouvelle approche d'épitaxie pour croître des matériaux sensibles à base d'Aluminium (cas de l'AlInAs).
- Optimisation des conditions de croissance en utilisant cette nouvelle approche.

1.4. Contributions originales

Les contributions originales de cette thèse sont :

- Mise au point d'une nouvelle approche de synthèse de graphène de haute qualité sur Ge (100) et qui est compatible à l'intégration verticale des matériaux semi-conducteurs sur graphène;
 - Identification et compréhension de la source des défauts empêchant la synthèse de graphène de haute qualité;
 - Implémentation d'une nouvelle méthode pour éliminer ces défauts et permettant la synthèse de graphène de haute qualité;
 - Démonstration pour la première fois la corrélation entre le traitement chimique de la surface, la formation de défauts thermiques et la qualité de graphène.
- Étude en temps réel de l'épitaxie Van der Waals sur des monocouches suspendues de graphène (S-SLG) dans un TEM à haute résolution;
 - Établissement des mécanismes clés gouvernant la nucléation et la croissance de Ge sur S-SLG;
 - Observation directe du murissement d'Ostwald;
 - Implémentation des doubles hétérostructures Ge/S-SLG/Ge (3D/2D/3D);
 - Évidence expérimentale pour la première fois de la diffusion verticale des atomes de Ge à travers le graphène dans les doubles hétérostructures.
- Implémentation d'une nouvelle approche d'épitaxie hybride;
 - Combinaison des sources solides et gazeuses pour la première fois;
 - Croissance de matériaux III-V (AlInAs et InGaAs/InP) de haute qualité : bonnes propriétés cristallines et optiques, et faible dopage résiduel;
 - Étude de l'influence des paramètres de croissance et déterminations des conditions optimales pour la technique hybride.

1.5. Applications potentielles

Les hétérostructures combinant le graphène et les matériaux semi-conducteurs III-V et IV pourraient être utilisées dans plusieurs domaines mentionnés ci-dessous.

Photodétecteurs : l'intégration des matériaux III-V et IV sur le graphène résulterait à des photodétecteurs de très hautes performances. Par exemple, les photodétecteurs à base d'InGaAs

(communication optique) et de Ge (interconnexion optique) ont des largeurs de bandes maximales, respectivement, de 150 GHz et 80 GHz [2]. L'ajout du graphène peut améliorer cette largeur de bande jusqu'à 640 GHz et la gamme de détections peut aller de l'ultraviolet à l'infrarouge [3]. En plus, le couplage entre des guides d'ondes de Si aux phototransistors à base de graphène a été utilisé pour obtenir des modulateurs optiques à haut débit et à haute fréquence [31], et des photodétecteurs à grandes vitesses [32].

Photovoltaïque : l'intégration des semi-conducteurs III-V de haute qualité sur du Si à travers du graphène peut donner des cellules photovoltaïques à multijonctions de hautes efficacités utilisant des wafers de Si larges et moins chers [3].

Diodes électroluminescentes (LED) : les hétérostructures des matériaux III-V et matériaux 2D résultent à des LED avec une émission à haut débit, moins de diffusions des porteurs et une efficacité d'émission très élevée [3].

D'autres applications potentielles incluent les dispositifs hybrides multifonctionnels regroupant à la fois les propriétés du graphène et des matériaux III-V (l'électronique flexible, les biomatériaux, etc.). En particulier, la réussite de l'intégration directe des semi-conducteurs de bonne qualité cristalline permettra le transfert des couches (hétérostructures) monocristallines semi-conductrices compte tenu des interactions faibles de type VdW avec le graphène. Ceci diminuera fortement le coût des dispositifs, car le substrat pourra être réutilisé à plusieurs reprises.

1.6. Organisation du document

Ce document est organisé en sept chapitres. Le chapitre I introduit le projet de recherche en présentant l'intérêt de l'hétéroépitaxie, son problème majeur et souligne les avantages de la VdWE et ses défis dans l'hétérointégration de matériaux divers. Il définit également les objectifs de recherche et met en évidence l'originalité de ce travail.

Le chapitre II, présente une revue de l'état de l'art relatif aux techniques de croissance épitaxiale en phase vapeur afin de positionner notre étude. En commençant par l'influence des paramètres de croissance sur la qualité des couches crues (cas de l'AlInAs/InP), nous identifions les limites actuelles des techniques standard d'épitaxie. Ceci nous mène à l'introduction de notre nouvelle approche d'épitaxie hybride. Afin de justifier cette approche, les travaux rapportés sur

le matériau étudié ainsi que les avantages et les inconvénients des autres techniques ont été résumés. Ensuite, les méthodes de synthèse du graphène ont été discutées. Ceci nous a permis de justifier notre choix de la technique de synthèse et du substrat pour le dépôt du graphène. Enfin, afin de positionner notre étude et d'expliquer les propriétés des matériaux, nous résumons les différentes méthodes d'intégrations des matériaux semi-conducteurs sur les matériaux 2D (graphène en particulier). Ces techniques incluent l'hétéroépitaxie conventionnelle, la VdWE et Quasi-Van der Waals (QVdWE), et la remote épitaxie des matériaux III-V et IV sur graphène. Plusieurs études ont été résumées afin d'identifier les avantages, les inconvénients et les défis de chacune de ces méthodes.

Le chapitre III, décrit succinctement les méthodes de synthèse et de caractérisations qui ont été mises en œuvre lors de la croissance in situ. Ceci inclut, le dépôt de graphène par CVD, la préparation des couches suspendues en transférant le graphène sur les membranes chauffantes (E-chips), le TEM et le Nanomax (TEM + croissance in situ).

Le chapitre IV, présente un article soumis dans le journal 'Carbon' résumant les travaux sur la croissance de graphène sur substrat de Ge. Dans ce papier, nous avons montré que l'état de la surface du substrat est crucial pour le dépôt des couches de bonne qualité. Un procédé de nettoyage efficace du substrat de Ge a été développé afin de synthétiser des couches de graphène de haute qualité. Les conditions de dépôt de graphène sur Ge (100) sont alors optimisées en étudiant l'effet de la température et du temps de dépôt, et l'influence du ratio $\text{CH}_4 : \text{H}_2$. Ces optimisations ont conduit à la détermination des conditions optimales pour la synthèse de graphène de haute qualité.

Le chapitre V, présente un article publié dans 'JVSTB', reportant nos travaux sur l'hétéroépitaxie de matériaux III-V. Compte tenu de la qualité des résultats, cet article a été un choix de l'éditeur (Editor's pick) pour être affiché sur la page d'accueil de la revue. Une nouvelle approche d'épitaxie nommée « *Hybrid epitaxy technique* » est proposée pour la croissance de matériaux délicats de haute qualité comme AlInAs et InGaAs sur substrat d'InP pour des applications optoélectroniques. Nous avons démontré que cette nouvelle approche permettait de croître des matériaux avec de bonnes propriétés cristallines et optiques, et de hautes qualités (faible dopage résiduel).

Le chapitre VI, présente un article soumis dans ‘Science’ reportant les résultats des travaux sur les croissances in situ sur des feuillets de graphène suspendus à l’intérieur d’un TEM. Cette étude a permis d’observer en temps réel et de contrôler la phase initiale de la germination. De cette observation, les mécanismes gouvernant la nucléation et la croissance du Ge sur graphène ont été établis. Nous avons également pu montrer expérimentalement des phénomènes tels que le murissement d’Ostwald (Ostwald ripening), qui ont été prédits par la théorie il y a plusieurs décennies. Notamment, nous avons découvert un processus très intéressant qui, à notre connaissance, n’avait pas encore été observé lors de la croissance sur graphène. Il s’agit de la diffusion des atomes de Ge à travers la maille compacte du graphène. Ceci avait été considéré comme étant impossible compte tenu de la barrière de potentiel de la couche de graphène et de la compacité de sa maille. Cette observation met en lumière les différentes interactions qui existent entre le matériau semi-conducteur et le matériau 2D, chose qui restait encore sans réponse précise.

Finalement, le chapitre VII résume les résultats et présente des perspectives ouvertes afin de répondre à certains questionnements soulevés lors de cette thèse.

2. Chapitre II : État de l'art

2.1. Croissance épitaxiale

L'épitaxie est une technique de dépôt qui permet de croître un matériau cristallin en couches minces sur un substrat cristallin (figure 2-1a) dont l'orientation et la structure cristalline déterminent celles de la couche. Selon le type d'environnement, créée à l'interface de croissance entre la couche déposée et le substrat, l'épitaxie se classifie en trois (3) grandes catégories [33] :

- L'épitaxie en phase solide (SPE) : cette méthode est très peu utilisée dans la technologie des semi-conducteurs;
- L'épitaxie en phase liquide (LPE) : technique ancienne, mais toujours utilisée (méthode de Czochralski). Elle est rapide, mais moins précise;
- L'épitaxie en phase vapeur (VPE) : cette méthode est très utilisée pour la croissance des semi-conducteurs.

Dans ce document, étant donné que les croissances ont été effectuées avec des sources en phase vapeur, seules l'épitaxie en phase vapeur et ses techniques connexes seront abordées un peu plus en détail.

Les principales techniques d'épitaxie en phase vapeur les plus utilisées dans la recherche et dans l'industrie (production commerciale) sont : l'épitaxie par jets moléculaires (MBE), l'épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (MOVPE, aussi appelée MOCVD), et l'épitaxie par jets chimiques (CBE). Ceci est dû du fait que ces méthodes permettent une grande flexibilité, et la possibilité de croître des films minces (structures complexes) avec un contrôle précis et une excellente uniformité [34]. Ces différentes techniques se différencient par la nature des sources utilisées, la nature du vide dans le bâti, et la cinétique de croissance. La figure 2-1 présente un schéma du principe de ces techniques. Les mécanismes de ces méthodes sont décrits dans les paragraphes qui suivent.

La MBE est une technique qui s'effectue dans un bâti sous ultravide (pression de base de 10^{-9} Torr) et utilise entièrement des sources atomiques solides et pures (cellules de Knudsen pour les groupes III et V). Les faisceaux atomiques empiètent le substrat chauffé sur lequel est déposée la couche épitaxiale (figure 2-1a). L'ultravide (UHV) permet d'avoir des matériaux à haute pureté et des faisceaux directionnels (régime moléculaire) compte tenu du long parcours

moyen. Ceci offre également la possibilité d'utiliser des techniques de caractérisation in situ telle que la diffraction des électrons à hautes énergies (RHEED), aussi, la spectroscopie de masse (RGA) qui permettent un suivi direct de la croissance. En plus, la MBE est une technique flexible permettant de croître presque tous les semi-conducteurs, incluant les matériaux III-V, II-VI, le Si, le Ge, SiGe, etc. Cependant, la croissance des alliages à base de phosphore (P) et d'arsenic (As) par MBE est assez difficile et complexe. D'autres inconvénients de cette technique incluent le coût élevé et la lourde maintenance du système UHV, et la faible vitesse de croissance ($0.5 \mu\text{m/h}$) [34].

La MOVPE (aussi connue comme la MOCVD ou la OMVPE) est une technique d'épitaxie en phase vapeur effectuée dans un bâti dont la pression est typiquement entre 15 et 750 Torr (écoulement visqueux) et utilisant des précurseurs organométalliques (Triméthyl, Ga, In, Al, etc.). Dans cette méthode, les précurseurs (molécules) en phase vapeur directement envoyés sur le substrat chauffé se décomposent et forment une couche limite (phase gazeuse, figure 2-1c) au-dessus du substrat. Dans cette région, des réactions en phase gazeuse (réactions homogènes) et des réactions à l'interface couche limite-substrat (réactions hétérogènes) se produisent dans des conditions appropriées pour former une couche épitaxiale (figure 2-1c) [33]. Un gaz porteur (H_2 ou N_2) est utilisé pour transporter les matériaux précurseurs à la surface du substrat. Ainsi, la croissance est gouvernée par deux facteurs : le transport du gaz (transport de masse) des précurseurs et les réactions à l'interface permettant de décomposer les molécules en atomes, et leur incorporation sur le substrat [33]. Pour les matériaux III-V, des hydrures (Arsine, phosphine...) sont utilisés conjointement avec les organométalliques. Tout comme la MBE, la MOVPE offre un excellent contrôle lors de la croissance des couches minces et des hétérostructures. Cependant, l'absence de l'ultraviolette empêche l'utilisation des techniques de caractérisation in situ. Aussi, certaines contaminations au carbone et à l'oxygène sont parfois possibles. Cette technique, bien que mature industriellement, peut souffrir d'un niveau de dopage plus élevé dans le cas de certains matériaux (composés à base d'Al par exemple) [34]. Un autre désavantage de cette technique est l'utilisation des sources hautement toxiques et inflammables, particulièrement l'arsine (AsH_3) et la phosphine (PH_3). Ceci peut soulever des questions de sécurité dans un environnement de production où sont stockés une quantité importante de ces produits [34].

La CBE combine à la fois les avantages importants de la MBE (UHV) et de la MOVPE (versatilité). Elle s'effectue dans un bâti avec des pressions de base de 10^{-7} torr et donc la croissance se fait dans un régime moléculaire. Dans cette technique, la cinétique de croissance (figure 2-1b) est complètement différente de celles de la MBE et de la MOVPE. Contrairement à la MBE, la CBE utilise des sources gazeuses (organométalliques et hydrures). La décomposition pyrolytique des composés organométalliques (groupe III) se fait directement sur la surface du substrat chauffé et les hydrures sont craqués thermiquement dans un craqueur, et arrivent sur le substrat sous forme élémentaires (As et P) [33]. Ainsi, la décomposition des précurseurs ne dépend que de la température du substrat. Cependant, contrairement à la MOVPE, dans la CBE il n'y a ni gaz porteur ni couche limite devant le substrat et donc les précurseurs arrivent sous forme de faisceaux moléculaires (aucune collision dans la phase gazeuse) compte tenu du libre parcours moyen élevé [35] (voir figure 2-1b).

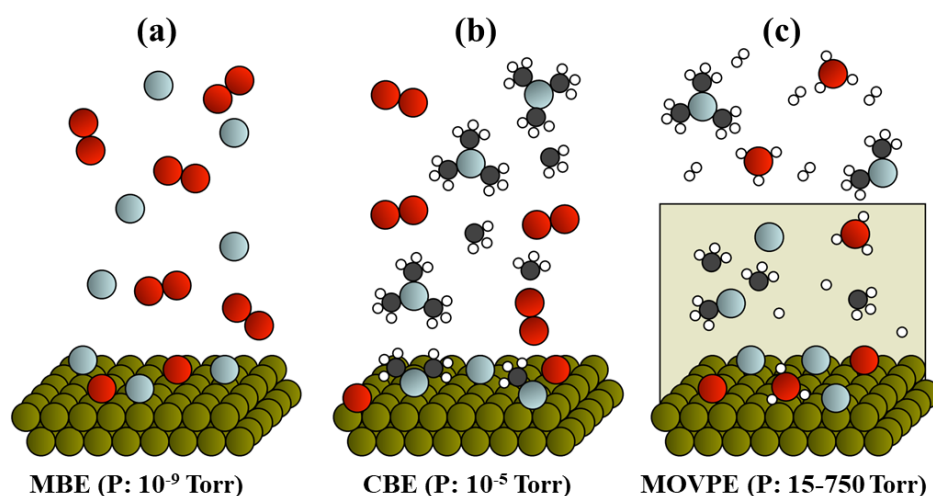


Figure 2-1: Schéma du principe des principales techniques d'épitaxie.

De ces trois principales techniques découlent d'autres techniques d'épitaxie telles que la MOMBE (Metalorganic Molecular Beam Epitaxy) et la GSMBE (Gas Sources Molecular Beam Epitaxy). Ces deux techniques utilisent des sources hybrides. La MOMBE dont l'avantage principal est la sécurité (absence des hydrures), utilise des organométalliques comme précurseurs de groupe III et des sources solides comme groupe V (figure 2-2). Alors que la GSMBE, considérée comme alternative à la MBE pour faciliter la croissance des matériaux à base d'As et de P, emploie des éléments solides purs comme groupe III et des hydrures comme groupe V [36] (figure 2-2). Étant donné que les cinétiques de croissance sont principalement

contrôlées par les éléments du groupe III (organométalliques ou sources solides), la cinétique de la MOMBE est identique à la CBE et celle de la GSMBE est similaire à la MBE standard [37]. La figure 2-2 illustre un schéma comparatif des différentes techniques de croissance en fonction des sources utilisées et de la nature du faisceau.

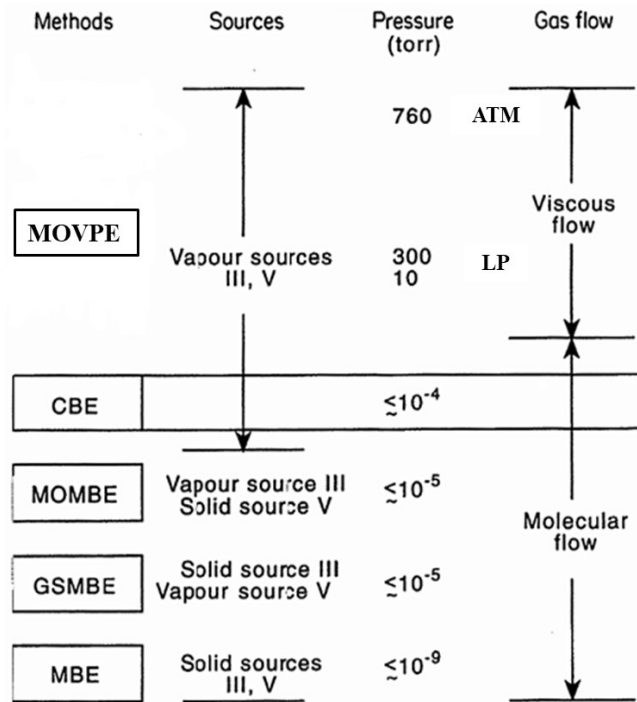


Figure 2-2: Comparaison des techniques de croissance dépendamment des sources utilisées et de la nature du faisceau [37]. ATM (pression atmosphérique) et LP (basse pression).

2.1.1. Nucléation et premiers stades de croissance

La nucléation est l'étape initiale lors de la formation d'une nouvelle phase sur un substrat ou sur une surface donnée. Elle constitue l'étape la plus critique de la croissance épitaxiale, car elle définit la morphologie, les modes de croissance et les propriétés des films résultants [38]. Dépendamment du système de matériaux, il existe deux (2) types de nucléation : homogène et hétérogène. La nucléation homogène correspond à une condensation directe à partir de la phase gazeuse en super-saturation, à l'absence de substrat. Il est donc rarement observé en pratique. En revanche, la nucléation hétérogène apparaît lorsqu'il y a la présence d'une surface et elle est donc la plus intéressante dans le cas de l'hétéroépitaxie. Elle est généralement décrite par un modèle macroscopique basé sur les propriétés macroscopiques telles que les énergies libres de surface de la couche (γ_e) et du substrat (γ_s), et l'énergie libre d'interface couche épitaxiale-

substrat (γ_i), et un modèle atomistique dans le cas où le germe est formé que de quelques atomes [34]. Le modèle macroscopique de la nucléation hétérogène et les trois types de situations impliquées sont illustrés par la figure 2-3. De cette figure, on constate que si $\gamma_i > (\gamma_s + \gamma_e)$, la couche épitaxiale ne va pas mouiller le substrat, car ceci occasionnerait une augmentation de l'énergie libre totale du système. Ce type de nucléation apparait lorsque l'énergie de surface du substrat est très faible comme dans le cas des matériaux 2D conduisant à une croissance en îlots. En revanche, lorsque $\gamma_s > (\gamma_i + \gamma_e)$ on assiste à un mouillage total conduisant à une couche complète qui maximise l'interface (figure 2-3). Ceci est souvent observé dans le cas de la croissance épitaxiale des matériaux III-V sur des substrats III-V. Dans toutes les autres situations, on aura un mouillage partiel dépendamment de l'angle de contact (θ) entre la couche et le substrat (situation intermédiaire de la figure 2-3).

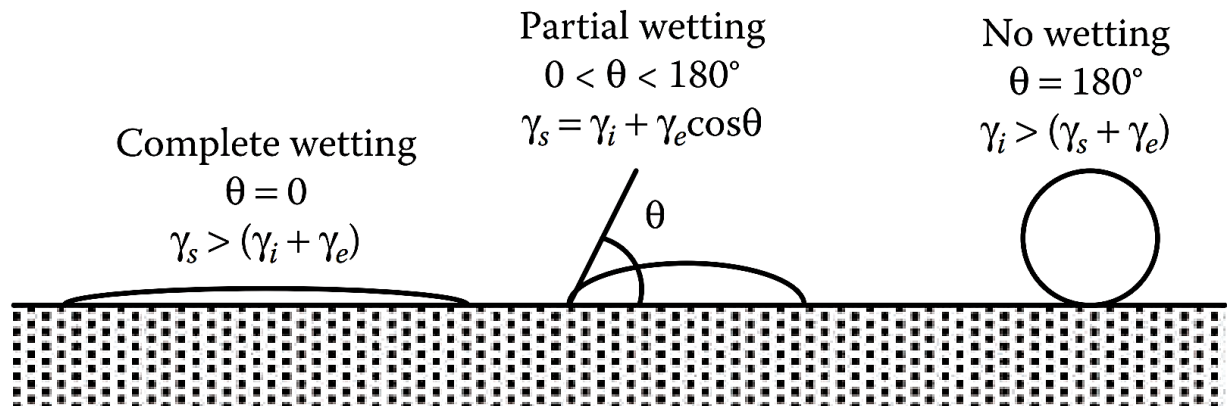


Figure 2-3 : Mouillage d'un substrat par un germe. γ_e , γ_s , γ_i représentent, respectivement, les énergies libres de surface de la couche épitaxiale, du substrat et de l'interface [34].

Dans certains cas, lorsque les germes sont formés que de quelques atomes, la description de la nucléation hétérogène requière un modèle atomistique [34], [39]. Ce modèle ainsi que les processus de base se produisant sur le substrat lors de la nucléation sont illustrés par la figure 2-4. De cette figure on constate que les différents processus impliqués dans la phase de nucléation sont : l'adsorption, la désorption, la diffusion des adatoms et la formation du germe. En plus, la figure 2-4 indique que le processus de nucléation est contrôlé par le taux d'arrivée des atomes (R) et la température du substrat (T_s).

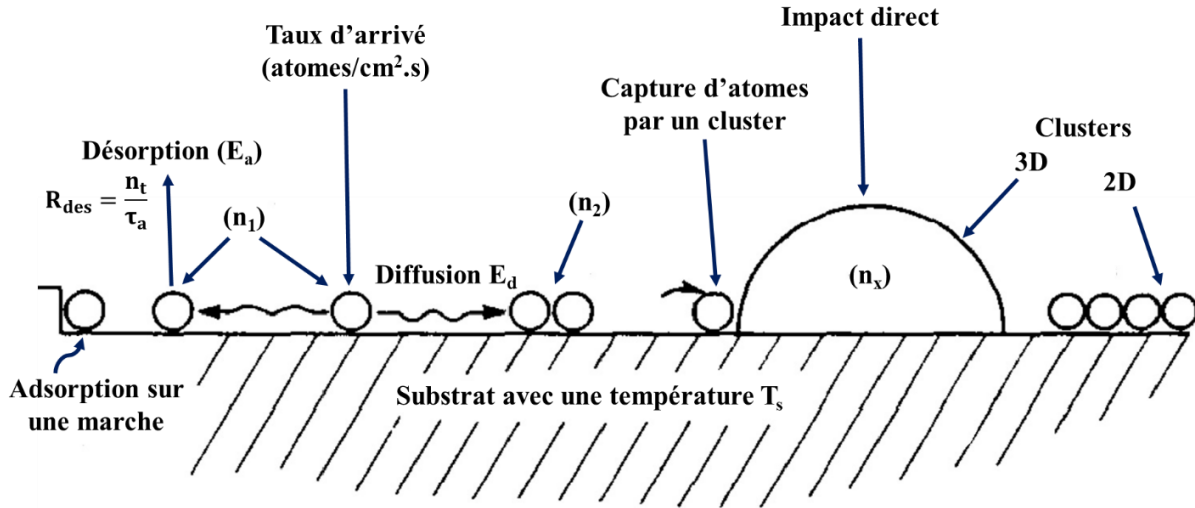


Figure 2-4 : Schéma illustrant les processus de base sur le substrat lors de la nucléation [40].

a. Adsorption et désorption

Après l'arrivée des atomes incidents sur la surface du substrat, les réactions de surface comme l'adsorption sont la première étape de la nucléation. Les atomes arrivent sur le substrat à partir de la phase gazeuse de la source et s'adsorbent avec une concentration surfacique $n_1(t)$, (atomes/cm²). Le taux d'arrivée (le flux) des atomes est défini par l'équation (2-1) [40].

$$R = C \times \frac{p}{\sqrt{(2\pi M k_B \cdot T_Q)}} \quad (\text{Torr/ cm}^2 \cdot \text{s}), \quad (2-1)$$

Avec p la pression de vapeur, M la masse molaire, C le facteur de géométrie, k_B la constante de Boltzmann et T_Q est la température de la source (précurseur).

L'atome incident adhère au substrat à la suite d'une collision avec la surface de celui-ci et se met dans un état instable, c'est-à-dire énergétiquement pas favorable à une incorporation. Lors de cette collision, l'atome perd une partie de son énergie l'empêchant de rebondir et revenir dans la phase gazeuse. Ensuite, à la suite des différentes interactions entre l'atome et le réseau du substrat, l'atome passe à un niveau d'énergie plus stable et finit par s'adsorber sur la surface comme illustrée dans la figure 2-4.

L'adsorption se subdivise en deux types : une adsorption chimique (chimisorption) et une adsorption physique (physisorption). Ils se différencient par les forces mises en œuvre lors du processus d'adsorption. Dans la chimisorption, on assiste à la formation de liaisons chimiques entre l'absorbât et les atomes de surface à la suite d'un transfert d'électrons entre eux (comme

dans l'épitaxie conventionnelle). Alors que la physisorption met en œuvre des liaisons faibles de type Van der Waals. L'épitaxie Van der Waals, compte tenu de la nature de la surface du matériau 2D (sans liaisons pendantes), met uniquement en œuvre l'adsorption physique (la physisorption).

Après un temps résidentiel moyen, τ_A , les adatoms se désorbent de la surface et s'évaporent dans le vide. C'est le processus de désorption. Le temps τ_A , est défini par l'équation (2-2).

$$\tau_A = \frac{1}{\nu_a} \times \exp\left(\frac{E_a}{k_B \times T_s}\right), (2-2)$$

Avec ν_a , la fréquence de vibration des adatoms et E_a l'énergie d'adsorption.

La concentration d'adatoms à la surface peut être calculée à partir de l'équilibre entre l'adsorption et la désorption. Elle est définie en fonction de R (taux d'arrivée des atomes), τ_A et du temps t par l'équation (2-3).

$$n_a = R \cdot \tau_A \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_A}\right) \right], (2-3)$$

Et finalement, le taux de désorption est donné par l'équation (2-4).

$$R_{des} = n_a \cdot \nu_a \cdot \exp\left(\frac{E_a}{k_B \times T_s}\right) = \frac{n_a}{\tau_A}, (2-4)$$

b. Diffusion des adatoms

Après le processus d'adsorption, les atomes peuvent diffuser sur la surface du substrat jusqu'à ce qu'ils subissent l'un des processus de la figure 2-4. Ces processus inclus, la ré-évaporation, la nucléation de clusters 2D ou 3D, la capture par des clusters existants, la dissolution dans le substrat, et/ou capture à des sites préférentiels tels que les marches (figure 2-4). Le processus de diffusion dépend de la barrière de diffusion de la surface. Les adatoms diffusant sur la surface se déplacent d'une distance $\langle x^2 \rangle$, qui est la distance correspondante au temps de diffusion t . Cette distance est définie par l'équation (2-5) [40].

$$\langle x^2 \rangle = 2D \cdot t, (2-5)$$

Où la constante de diffusion D est définie par :

$$D = D_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_d}{k_B \times T_s}\right), (2-6)$$

Où $D_0 = a_0^2 \cdot \nu_d$, ν_d est la fréquence de vibration des adatoms, E_d est l'énergie de diffusion, a_0 correspond à la distance d'un saut de l'adatom et T_s est la température du substrat.

La diffusion s'effectue continuellement avant et après le processus de germination proprement dite. Ainsi, la diffusion apparaît à plusieurs étapes lors de la nucléation et la croissance des couches minces : le déplacement des simples atomes lors de la formation des clusters, la mobilité de ces mêmes clusters d'une position à une autre et le réarrangement des îlots après la coalescence [39].

La figure 2-4 indique que le processus de nucléation est contrôlé par le taux d'arrivée des atomes (R) et la température du substrat (T_s). Cependant, la connaissance des paramètres comme E_a , E_d et E_i (énergie de liaison d'un îlot ayant une taille au-delà de la taille critique) sont nécessaires pour décrire le vrai comportement des étapes préliminaires de la nucléation et de la croissance, même pour une surface parfaite (sans défauts) [39]. En pratique, une surface réelle est loin d'être parfaite. Elle peut contenir des rebords, des dislocations, des défauts ponctuels et des terrasses. Toutes ces imperfections, étant des sites de nucléation, peuvent influencer les énergies de liaison d'un atome ou d'un cluster au substrat. Ce changement des énergies de liaison influence fortement les processus d'adsorption, de diffusion et de nucléation. Ceci montre que la nature et la qualité de la surface du substrat jouent un rôle crucial lors du processus de nucléation et de croissance. Par exemple la présence de liaisons pendantes modifie ces processus [38].

c. Formation du germe

La formation du germe se fait sous un régime de super-saturation, c'est-à-dire la concentration (atomes/cm²) de l'élément à déposer reste constante sur la surface du substrat lors du processus de nucléation. Un germe est énergétiquement stable lorsque sa taille est au-delà de la taille critique de nucléation. Il est possible de définir avec la théorie classique de la nucléation (CNT) une taille critique de germe au-delà de laquelle celui-ci a une forte probabilité de survivre et de croître [41], [42]. Les germes en dessous de cette taille critique sont instables et donc se désintègrent et s'évaporent, car leur dissolution diminue l'énergie libre totale du système (plus stable). Le germe se forme essentiellement par capture d'adatoms. Un adatom dans un site énergétiquement favorable pour la nucléation capture les adatoms passants à côté de lui et grossit progressivement. Les agrégats existant (2D ou 3D) sur la surface du substrat peuvent

également capturer des adatoms pour former des germes plus stables. Le processus de capture des adatoms influence fortement le taux de nucléation. La CNT définit le taux de capture ω , comme étant la fréquence de saut des adatoms se trouvant à une distance de capture donnée d'un îlot. Ce taux est défini comme suit [40]:

$$\omega = n'_1 \cdot \nu_d \exp\left(\frac{-E_d}{k_B \times T_s}\right), \quad (2-7)$$

Avec n'_1 le nombre d'adatoms capable d'atteindre le germe critique en un seul saut de diffusion et $\nu_d \exp\left(\frac{-E_d}{k_B \times T_s}\right)$ est la fréquence de sauts.

Finalement les germes critiques, se réarrangent par différents processus de diffusions. En effet, les germes initialement formés sur un défaut sur une marche ou une terrasse ne sont pas nécessairement dans l'état le plus stable et peuvent donc se réarranger par différentes manières.

2.1.2. Modes de croissance, énergies de surface et d'interfaces

Le processus de nucléation, bien que différent de la phase de croissance, influence les modes de croissances. D'une manière générale, lors de la croissance épitaxiale, il existe principalement trois (3) modes de croissances [34] qui sont schématiquement illustrés par la figure 2-5: le mode Frank-van-der Merwe (FM) ou croissance couche par couche (2D), le mode Volmer-Weber (VW) ou croissance par îlots (3D) et le mode Stranski-Krastanov (SK). Ces modes de croissances peuvent être directement liés aux tensions de surfaces et d'interface entre le substrat et la couche déposée. De la figure 2-3, lors de la nucléation hétérogène sur un substrat, l'angle de contact θ et les énergies de surfaces et d'interfaces sont liés par la relation suivante [40]:

$$\gamma_s = \gamma_i + \gamma_e \times \cos\theta, \quad (2-8)$$

Où γ_s est l'énergie de surface du substrat, γ_e est l'énergie de surface de la couche épitaxiale et γ_i est l'énergie d'interface entre le substrat et la couche.

De l'équation (2-8) nous avons deux cas :

- Lorsque $\theta > 0$, on a $\gamma_s < \gamma_i + \gamma_e$: Croissance VM (îlots 3D)
- Lorsque $\theta = 0$, on a $\gamma_s \geq \gamma_i + \gamma_e$: Croissance FM (couche par couche, 2D)

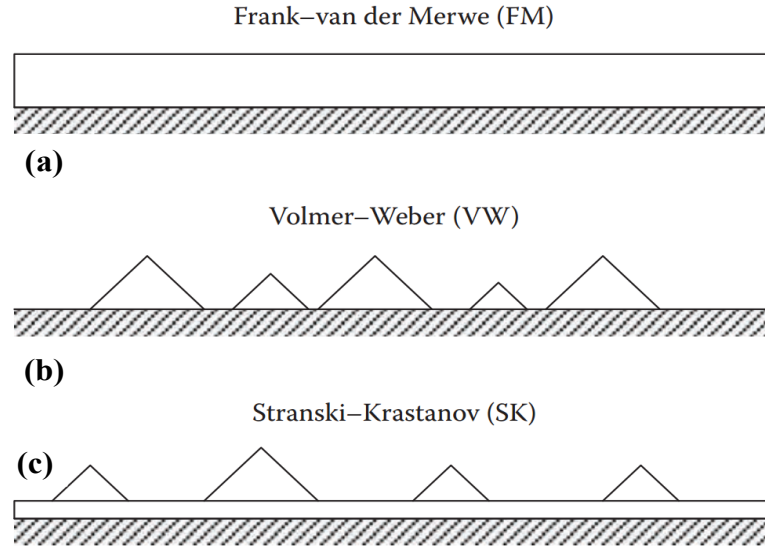


Figure 2-5 : Les principaux modes de croissance épitaxiale [34].

Dans cette classification des modes de croissances, la croissance SK s'explique en considérant que les distorsions du réseau sont incluses dans l'énergie de la couche [40]. Après une certaine épaisseur critique, la couche relaxe son paramètre de maille afin de minimiser le désaccord de maille entre elle et le substrat en augmentant l'énergie élastique. Ainsi, si les forces d'adhésion de la couche sont plus faibles que les forces élastiques, on assiste à la transition de la croissance 2D vers 3D (SK).

À l'équilibre thermodynamique, la forme des cristaux peut être également décrite par les énergies libres de surfaces γ_s, γ_e du substrat et de la couche épitaxiale, et l'énergie d'interface γ_i . Dans ce cas, l'équilibre est décrit par le théorème de Wulff [39] :

- $\gamma_s < \gamma_i + \gamma_e$ (Croissance par îlots, 3D)
- $\gamma_s \geq \gamma_i + \gamma_e$ (Croissance couche par couche, 2D)

2.1.3. Stades avancés de la croissance

La nucléation permet d'obtenir un germe stable qui a une grande probabilité de survivre et grossir. Après la nucléation, les germes grossissent par différents mécanismes tels que la coalescence ou la croissance diffusivo, en capturant des atomes à partir de la super-saturation de la phase gazeuse du système. Ces mécanismes sont présentés dans la figure 2-6. Cette phase après la nucléation fait référence aux étapes initiales de la croissance. Elles représentent une transition entre la nucléation et les étapes avancées de la croissance. La phase de nucléation

s'arrête une fois que la super-saturation est fortement réduite. Lorsque la concentration des adatoms atteint une valeur d'équilibre, le système transite vers les étapes avancées de la croissance. Ainsi, dans cette partie nous allons brièvement parler des deux principaux mécanismes impliqués dans les stades avancés de la croissance à savoir la coalescence et le murissement d'Ostwald (Ostwald ripening ou OR).

a. Coalescence

La coalescence est la combinaison de deux germes qui sont en contact pour former un germe plus grand. Ce mécanisme participe à la fois aux étapes initiales de la croissance et à celles avancées (figure 2-6). Le processus de coalescence dépend fortement de la densité de germes sur la surface et il devient dominant lorsque la surface couverte par les germes augmente. La coalescence est la cause principale qui arrête la nucléation compte tenu de la baisse rapide de la super-saturation [43]. Le mécanisme de coalescence est accompagné par une libération d'énergie due à la diminution de l'aire totale de la surface. Cette énergie pourrait augmenter localement la température du germe résultant [38].

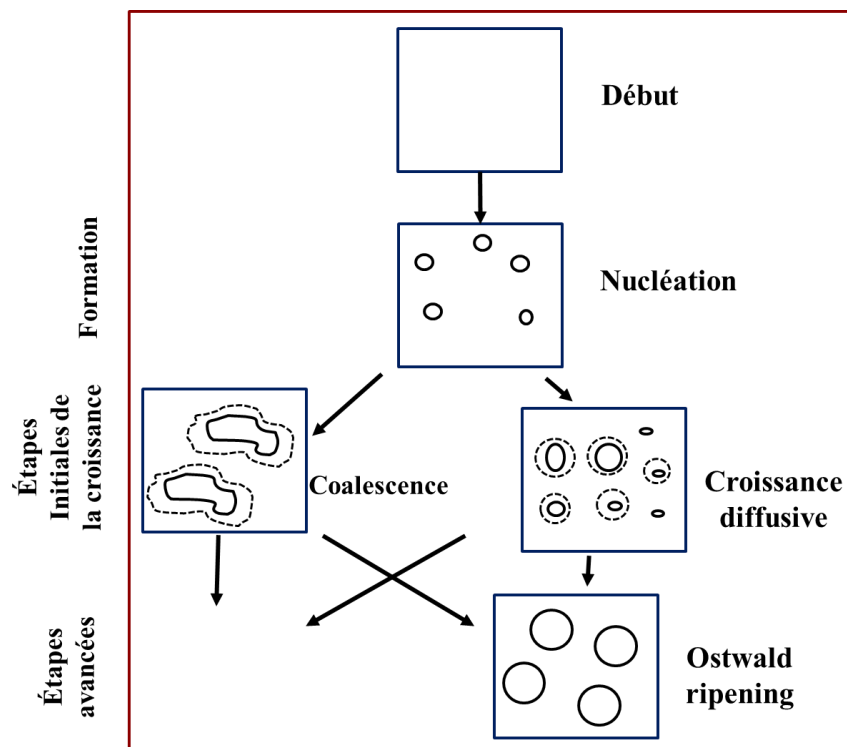


Figure 2-6 : Mécanismes impliqués à différentes étapes de la croissance[43]. Le mécanisme de coalescence participe en même temps aux étapes initiales et à celles avancées de la croissance.

Le mécanisme de coalescence dépend de l'état de la matière (solide, liquide ou gaz) dans lequel se trouvent les germes. On va juste aborder le cas lorsque tous les deux germes sont solides ($S+S \rightarrow S$). Lorsque deux germes solides se touchent, ils coalescent très rapidement par une diffusion surfacique. Le germe résultant peut avoir une surface plus petite après le processus, occasionnant une libération d'énergie. L'augmentation locale de la température due à cette énergie est suffisante pour engendrer une recristallisation rapide des particules. Cette recristallisation rapide a lieu uniquement pour les particules en dessous d'une certaine taille critique, disons r_c . Cette taille critique dépend de la température du substrat, du taux de condensation et de la pression partielle des éléments à déposer [38]. Pour des tailles plus grandes que r_c , il n'y a pas de processus de réarrangement des cristallites, ou il est extrêmement lent à tel point qu'il se forme un joint de grain dans la cristallite. Ce phénomène, comme on va le voir, a été expérimentalement démontré dans le chapitre 6 lors des études en temps réel de la nucléation de germanium sur une monocouche de graphène à l'intérieur d'un microscope électronique à transmission (TEM).

Dans les étapes avancées de la croissance, la coalescence s'effectue selon deux modèles distincts [43] : la coalescence statique et la coalescence dynamique. On parle de coalescence statique lorsque les germes sont immobiles et ils ne coalescent que lorsque leurs périphéries se touchent. Ce type apparaît principalement lors d'une déposition continue des espèces actives. En revanche, la coalescence dynamique a lieu lorsque les germes sont mobiles et croissent une fois en contact. Ce mécanisme est appliqué dans les cas où il n'y a pas de déposition supplémentaire des espèces actives. Ces deux types de coalescences ont des cinétiques de croissance différentes et aussi des formes de distribution de tailles différentes [43].

b. Mûrissement d'Ostwald (Ostwald ripening, OR)

Le mécanisme d'OR est fréquemment utilisé pour décrire et expliquer la croissance cristalline. Il se définit comme la croissance des grosses particules aux dépens des plus petites [44]. Ce mécanisme est illustré dans la figure 2-7.

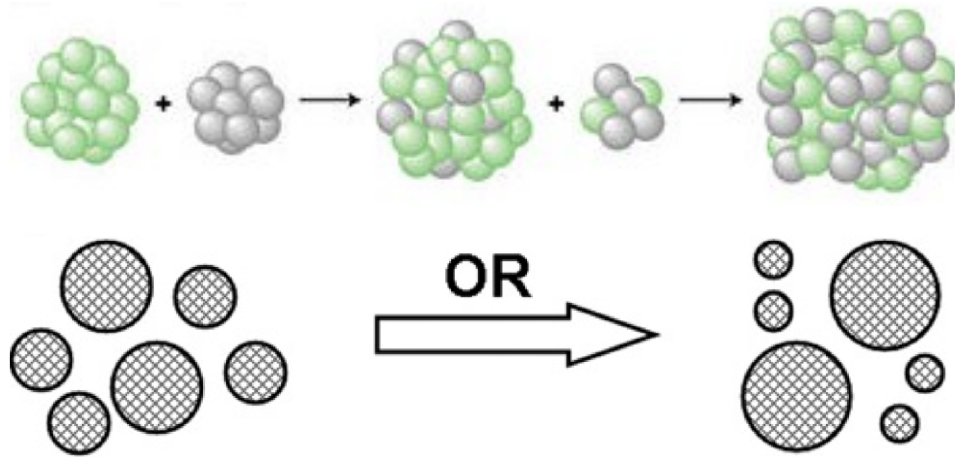


Figure 2-7 : Illustration de la croissance des cristaux par OR [45]. Les petites particules se dissolvent et transfèrent leurs atomes aux plus grandes particules.

La force motrice pour ce processus est la minimisation de l'énergie de surface totale. Selon l'équation de Gibbs-Thomson [46], la dissolution des petites particules pour faire croître les grandes particules est due à un gradient de concentration de l'élément à déposer (soluté). En effet, la concentration d'équilibre du soluté sur la surface des grandes particules est plus faible que celle sur les petites particules, résultant à un gradient.

Deux processus gouvernent les cinétiques d'OR [47], [48]: le transport de masse entre les clusters à travers la diffusion et le processus d'attachement-détachement aux bordures des clusters. Ainsi, nous avons deux régimes cinétiques limitant le processus d'OR :

- Régime limité par la diffusion (DL) : dans ce régime les processus d'attachement et de détachement des particules aux bordures des clusters sont plus rapides que la diffusion des espèces sur la surface de la particule;
- Régime limité par l'attachement (AL) : dans ce cas la vitesse d'attachement et de détachement est plus faible que la diffusion au sein de la matrice.

L'OR est généralement décrit par le modèle cinétique classique connu sous le nom du modèle LSW (Lifshitz-Slyozov-Wagner) basé sur l'équation de Gibbs-Thomson [44]. L'équation générale de la cinétique de l'OR est donnée par :

$$D - D_0 = k_{OR} t^{1/n}, \quad (2-9)$$

Avec D et D_0 étant les diamètres moyens des particules aux temps t et $t_0=0$, k_{OR} est une constante du matériau à déposer dépendant de la température, et n l'exposant qui détermine le

mécanisme contrôlant le processus d'OR et qui est détaillé plus bas. De l'équation (2-9), on voit que la courbe de la taille des particules en fonction du temps peut être décrite par une parabole et que la taille des particules augmente continuellement avec le temps. Afin d'avoir un sens physique, l'exposant n prend les valeurs allant de 1 à 5 :

- Pour $n = 1$, nous avons une croissance linéaire qui est consistante avec le mouvement des marches qui est limité par les réactions d'attachement et de détachement au niveau de la marche [49]. Dans ce cas l'équation (2-9) dévient [43] l'équation (2-10), avec C étant une constante

$$D - D_0 = C(t - t_0), (2-10)$$

- Pour $n = 2$, la croissance est contrôlée par la diffusion des ions le long des bordures des particules (purement limitée par le taux d'attachement-détachement, AL).
- Pour $n = 3$, la croissance est purement contrôlée par la diffusion (DL)
- Pour $n = 4$, la croissance est contrôlée par les cinétiques de dissolution à l'interface particule-matrice [44], [47].
- Pour $n = 5$, on a une diffusion en pipe [50] (le plus souvent à travers des dislocations).

Le modèle classique LSW décrite par l'équation (2-9) a des inconvénients. Il n'est pas applicable dans le cas des nanocristaux qui ont des tailles très petites, car les valeurs prises par l'exposant n n'auront aucune signification physique [45], [51]. Dans ces cas, on parle du mécanisme de l'attachement orienté (OA).

Dans la partie qui suit, la croissance des couches d'AlInAs sur substrat d'InP a été utilisée comme modèle pour étudier les paramètres importants qui influencent les propriétés des couches épitaxiales crues par la technique MBE. Cette partie a pour objectif d'exposer les défis liés à la croissance de matériaux ternaires à base d'Al et de déterminer les conditions de croissances adaptées pour la nouvelle technique d'épitaxie hybride qui a été développée dans le chapitre 5 de cette thèse. Les matériaux à base d'Al ont été utilisés, car ils sont très sensibles aux contaminants comme l'oxygène et le carbone et donc leur croissance surtout pour l'AlInAs est complexe. Avec ce matériau, l'efficacité de la nouvelle approche hybride sera facilement identifiée.

2.2. Croissance épitaxiale de l'AlInAs/InP

2.2.1. Influence des paramètres de croissance

a. La température de croissance (T_g)

La température de croissance est l'un des paramètres cruciaux dans la détermination des propriétés structurales et électro-optiques optimales des couches épitaxiales d'AlInAs quel que soit la technique de croissance utilisée. L'effet de la température de croissance sur les propriétés d'AlInAs/InP a été rapporté par plusieurs études dans la littérature [52], [53], [54]. Les intensités et les largeurs des pics obtenues par diffraction des rayons X (XRD) et photoluminescence (PL) ont été utilisées comme indicateurs des qualités structurales et optiques du matériau. *Yoon et al.* [52] ont étudié l'influence de la température dans l'intervalle 470 à 550°C avec un ratio V/III fixé à 106. Les couches ont été crues par MBE. La figure 2-8 présente l'analyse des propriétés optiques (PL) et structurales (XRD) de ces couches en fonction de la température de croissance.

De la figure 2-8, on peut voir que la température optimale pour obtenir des couches d'AlInAs avec une bonne qualité structurale et optique se situe dans l'intervalle 500-520°C. On constate également la présence de deux régions, à basses et à hautes températures, dans lesquelles la qualité du matériau se détériore. Ceci montre l'existence de deux mécanismes en compétition.

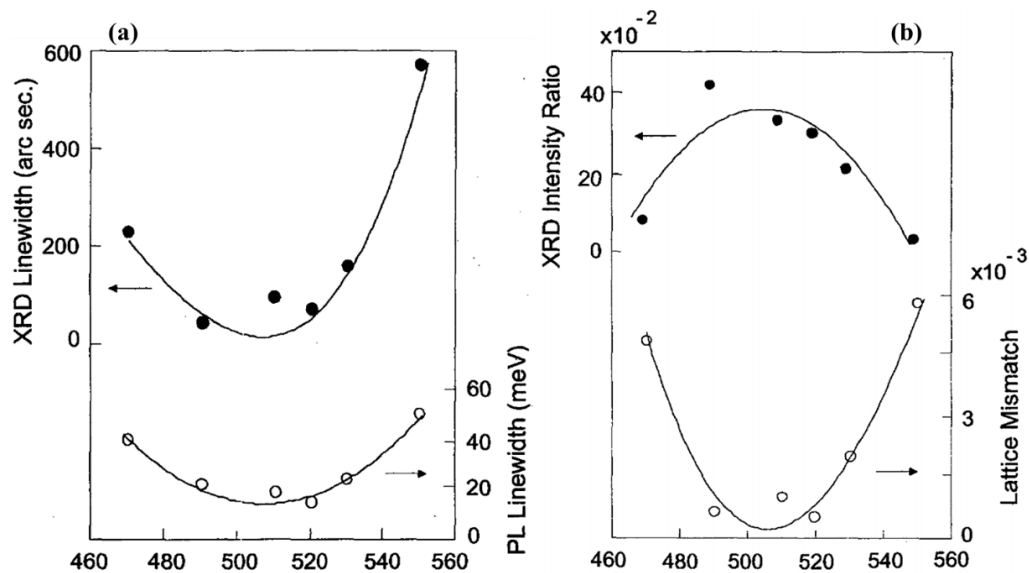


Figure 2-8 : Analyse des propriétés des couches d'AlInAs/InP en fonction de la température de croissance (ratio V/III = 106) : (a) largeur des pics PL et XRD, (b) désaccord de maille et rapport des intensités XRD [52].

À basses températures de croissance (proches de 470°C), les longueurs de diffusions sont insuffisantes pour permettre aux adatoms d'aluminium (Al) et d'indium (In) d'atteindre des sites d'incorporations énergétiquement favorables. À ces températures la croissance est contrôlée par la diffusion des adatoms sur la surface du substrat. Ceci résulte à la formation des amas riches en Al et en In. Ces amas dégradent considérablement les propriétés structurales et optiques [52]. La dégradation de ces propriétés se manifeste par l'élargissement des pics XRD et de PL (figure 2-8a), ainsi que par la réduction des intensités des pics XRD (figure 2-8b). Des résultats similaires ont été obtenus par Ohno et al., et Brown et al. [53], [54]. En plus des propriétés structurales et optiques, une dégradation des propriétés électriques (concentration et mobilité des porteurs) a été rapportée [54].

À plus hautes températures (proche de 520°C), l'entropie du système domine l'énergie interne des amas résultant en un processus de croissance statistiquement aléatoire [54]. Une diminution de la séparation de phase est ainsi favorisée [53]. Ces effets, couplés avec l'amélioration des taux de migration surfacique dus à la température, favorisent une meilleure incorporation des adatoms et une diminution des amas. Ceci résulte à de meilleures propriétés structurales et optiques qui se manifestent par une réduction des largeurs de pics XRD et PL (figure 2-8).

À hautes températures (supérieure à 530°C), la dégradation des propriétés structurales et optiques est due à la désorption de l'indium comme l'ont montré *Houdré et al.* [55]. D'autres mécanismes, comme la désorption surfacique de l'arsenic, ont été rapportés [56], [57] à ces températures. Cette désorption crée des lacunes à la surface de la couche causant un élargissement des pics PL et donc une dégradation des propriétés optiques du matériau.

b. Le ratio V/III

Le ratio V/III est le rapport entre les pressions équivalentes des éléments V et III. Les études présentées précédemment ont montré que 515-525°C est l'intervalle de température optimale pour croître des couches d'AlInAs/InP par MBE avec de bonnes propriétés structurales et optiques. Cependant un bon contrôle du ratio V/III est crucial pour une croissance épitaxiale d'AlInAs/InP de haute qualité [57]. La figure 2-9 illustre l'influence du ratio V/III sur les propriétés optiques et structurales des couches d'AlInAs/InP.

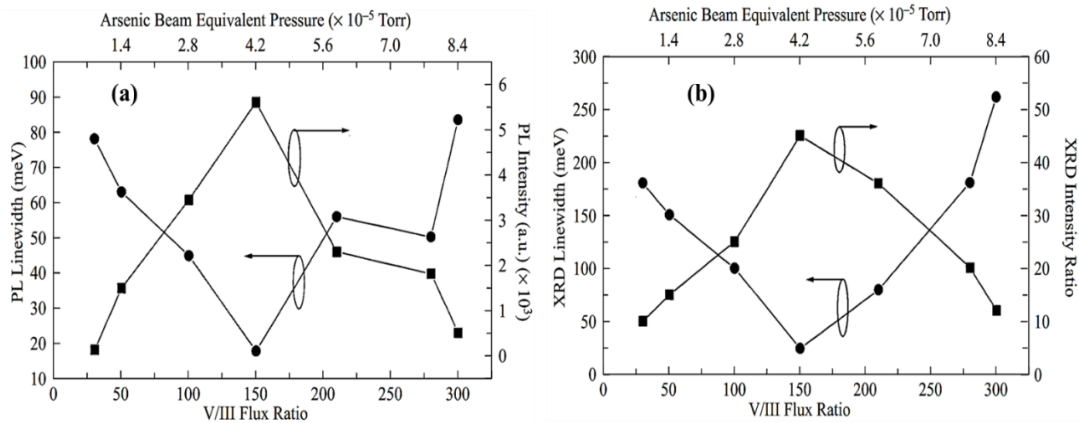


Figure 2-9 : Analyse des propriétés structurales et optiques des couches d'AlInAs/InP en fonction du ratio V/III. (a) largeur et intensités des pics PL, (b) largeurs et rapport des intensités des pics XRD [57].

De la figure 2-9, on constate que dans cette étude les meilleures propriétés optiques et structurales ont été obtenues pour un ratio V/III de 150. De part et d'autre de ce ratio, les propriétés des couches d'AlInAs se dégradent. Ceci montre l'existence de deux mécanismes en compétition [58]. En augmentant le ratio V/III jusqu'à 150, on constate une amélioration des propriétés structurales et optiques. Cette amélioration se manifeste par la diminution de la largeur des pics XRD et PL, et une augmentation de leurs intensités respectives (fig. 2-9). Ceci s'explique du fait que l'augmentation de la pression d'arsenic (As) pendant la croissance de l'AlInAs empêche la désorption de l'indium [58]. Des résultats similaires ont été obtenus par *Welch et al.* [56].

Au-delà du ratio optimum de 150, la surpression en As a un effet négatif sur les mobilités surfaciques des adatoms d'Al et d'In. En effet, dans le régime de surpression, les longueurs de diffusion des adatoms sont insuffisantes pour atteindre des sites énergétiquement favorables. Par conséquent, des amas peuvent apparaître aussi bien dans la partie riche en Al que dans celle riche en In. Ces amas dégradent la qualité des couches (figure 2-9). En revanche, dans l'intervalle étudié, la surpression en As n'a pas d'influence sur le désaccord de maille des couches épitaxiales. Ceci suggère que la formation des amas pour les hautes pressions d'As n'a pas conduit à la formation des contraintes localisées au niveau des hétéro-interfaces [57].

Outre la température de croissance et le ratio V/III, d'autres processus influençant les propriétés des couches d'AlInAs ont été rapportés. Parmi ces processus, l'influence d'une couche tampon (buffer) et du flux modulé a été étudiée par *Tournier et al.* [58], et *Chou et al.*

[59], respectivement. Ces études ont conclu que des couches d'AlInAs/InP avec de bonnes propriétés structurales, optiques et électriques peuvent être obtenues soit en utilisant un buffer, soit en faisant une croissance à flux modulé. Le tableau 2-1 présente un résumé des propriétés des couches d'AlInAs/InP crues par différentes techniques rapportées dans la littérature.

À partir du tableau 2-1, on peut voir que la qualité des couches dépende de la nature des sources et des précurseurs utilisés. On peut également voir l'influence de la température de croissance et du ratio des flux V/III sur les différentes propriétés des couches crues. Ces paramètres varient en fonction de la technique de croissance utilisée et leur optimisation est cruciale pour obtenir des couches épitaxiales de haute qualité. Même s'il y a d'autres paramètres influençant la croissance épitaxiale, ce tableau présente ceux qui sont fondamentaux et qui ont été explorés pour notre approche hybride dont les résultats sont présentés dans le chapitre 5.

Techniques de croissance	Tg (°C)	Ratio V/III	Propriétés			Réf.
			Effet Hall Density (Cm ⁻³) mobility	FWHM (arcsec) (HRXRD)	FWHM (PL) (meV)	
CBE (TMI, TMA, AsH₃)	580	40	6E17 Compensé	--	18.5	[60]
MBE	600, 580	60, 15-20	1E16 $\mu = 870$ - 1400cm ² /V. s at 300K	37-43	22, 24	[58], [61]
MBE	500	25	5E15 $\mu = 3900$ cm ² /V.s at 77K	Mismatch: 5x10 ⁻⁴	20	[59]
MBE	520, 515, 520 530	106 100 150 15-25	$\mu = 1350$ cm ² /V.s at 300K	FWHM: 40 Mismatch: 4x10 ⁻⁴	15, 18	[52] [56] [57] [62]
MOVPE (TMA, TMI, AsH₃)	650	--	5E15 $\mu = 1900$ cm ² /V. s at 300K	FWHM: 25 Mismatch: 5x10 ⁻⁴	16-22	[63]
MOCVD	675, 670	200	4E15 3E16-3E19	FWHM: 21 Mismatch: 1.5x10 ⁻³	15, 13	[64] [65]

Tableau 2-1: Résumé des propriétés de quelques couches d'AlInAs/InP crues par différentes techniques épitaxiales.

2.2.2. Conclusion

D'après l'analyse de l'état de l'art sur la croissance épitaxiale de l'AlInAs sur InP, on peut résumer les avantages et inconvénients des différentes techniques utilisées pour la croissance. Ce résumé est présenté dans le tableau 2-2.

Techniques de croissance	Sources solides (MBE...)	Sources gazeuses (CBE, MOCVD...)
Avantages	<ul style="list-style-type: none"> • Pureté des sources • Faible tût de dopage • Caractérisation in situ 	<ul style="list-style-type: none"> • Versatilité des sources gazeuses • Taux de croissance élevé
Inconvénients	<ul style="list-style-type: none"> • Contrôle difficile des taux de migrations des adatoms • Séparation de phase (amas) • Faible taux de croissance 	<ul style="list-style-type: none"> • Incorporation élevée de l'oxygène et du carbone • Différence d'énergies de liaisons entre In-As et Al-As [54].

Tableau 2-2 : Avantages et inconvénients lors de la croissance épitaxiale d'AlInAs/InP en utilisant des sources solides et des sources gazeuses.

Le tableau 2-2 nous montre que la croissance de l'AlInAs/InP par les différentes techniques d'épitaxie présente des avantages et des défis à surmonter afin de croître des couches de haute qualité. En plus, on constate que la qualité et les propriétés (tableau 2-1) des couches dépendent fortement de la nature des sources utilisées. C'est dans cette optique que dans le chapitre 5 de cette thèse nous avons mis au point une technique novatrice d'épitaxie hybride afin de pouvoir croître différents matériaux de haute qualité en même temps et dans le même bâti (dispositifs). Ici l'AlInAs a été juste utilisé comme modèle pour vérifier l'efficacité de cette technique à croître des matériaux ternaires sensibles et donc d'autres semi-conducteurs III-V (InGaAs, AlGaAs, InGaP, InP, etc.) ont été également crus avec cette approche. La technique hybride, décrite en détail dans le chapitre 5, consiste à l'utilisation simultanée des sources solides et gazeuses (par exemple, Kcell d'Aluminium et TriMethylIndium (TMIn) pour le cas de l'AlInAs) comme précurseurs des éléments du groupe III. Cette technique, en plus de l'ultra vide du bâti, bénéficie à la fois des avantages des sources solides (pureté) et des sources gazeuses (versatilité). Cette nouvelle approche a permis de croître des couches d'AlInAs (et d'autres matériaux III-V) avec d'excellentes propriétés morphologiques, structurales et un dopage résiduel faible. Cette technique est nouvelle et s'avère prometteuse pour la croissance des matériaux sensibles de haute qualité.

2.3. Graphène : substrat judicieux pour l'épitaxie

2.3.1. Généralités et propriétés

Le graphène est une feuille de carbone ayant l'épaisseur d'un seul atome. Il est constitué par des atomes de carbones arrangés en forme de nid d'abeilles. Les différentes propriétés

physiques et chimiques du graphène sont résumées dans la figure 2-10a. Depuis sa découverte en 2004, le graphène a fait l'objet de plusieurs recherches compte tenu de ses propriétés extraordinaires. L'intérêt du graphène a grandement augmenté auprès de la communauté scientifique depuis le prix Nobel en physique de 2010. Depuis lors le nombre de publications (articles et brevets) sur le graphène et les matériaux connexes a augmenté d'une manière exponentielle (source Scopus). Cette augmentation rapide est évidente dans la figure 2-10b. Ces recherches intenses ont mené à plusieurs découvertes qui ont confirmé les propriétés extraordinaires du graphène. En plus de ces caractéristiques mentionnées plus haut, lors de la croissance de graphène, celui-ci se lie à son substrat par des interactions faibles de type Van der Waals. Ceci le rend un excellent substrat pour l'hétéroépitaxie et les technologies de transfert des couches [66]. Une autre propriété intéressante du graphène est sa flexibilité mécanique. En effet il peut être étiré jusqu'à 20% de sa longueur initiale sans qu'il ne soit cassé [67].

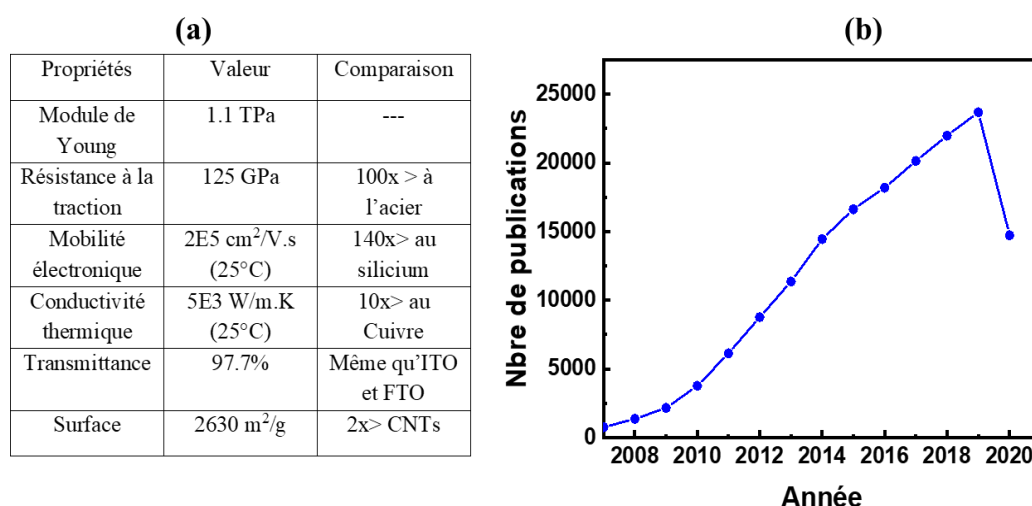


Figure 2-10 : (a) Propriétés physiques et chimiques du graphène [68]. (b) Publications sur le graphène de 2007 à 2020 (juillet) (source Scopus).

2.3.2. Synthèse et applications

Compte tenu de ses propriétés extraordinaires, le graphène est un matériau convoité dans plusieurs domaines tels que : la spintronique [69], photonique et optoélectronique [16], senseurs [70], plasmonique [71], thermoélectriques [2], épitaxie [25], électronique [67], stockage d'énergie [72], [73], etc. Le marché des dispositifs à base de graphène est contrôlé essentiellement par le progrès des techniques de synthèse du graphène avec des propriétés appropriées pour une application spécifique. Ainsi, dépendamment des applications, quatre

principales techniques sont utilisées pour synthétiser le graphène. Parmi ces techniques on peut citer, l'exfoliation micromécanique, le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), la réduction de l'oxyde de graphène en phase liquide et la croissance épitaxiale [2]. Toutes ces techniques ont des avantages et des inconvénients. Néanmoins, la CVD est la technique la plus adaptée pour produire du graphène à grande échelle, des couches homogènes et de haute qualité [2]. La figure 2-11 illustre les différentes techniques de production du graphène avec les applications dépendamment de la qualité de couches recherchée et le coût de la technique. De cette figure, on constate que la technique CVD permet d'avoir une haute qualité de graphène pour un coût bien réduit et pour plusieurs applications de pointes (figure 2-11). Toutes ces raisons font de la CVD la technique la plus prometteuse pour la synthèse de graphène de haute qualité et à grande échelle. Ainsi, dans cette thèse la technique CVD a été utilisée pour la synthèse de graphène. La technique et le dispositif expérimental sont présentés en détail dans le chapitre 3.

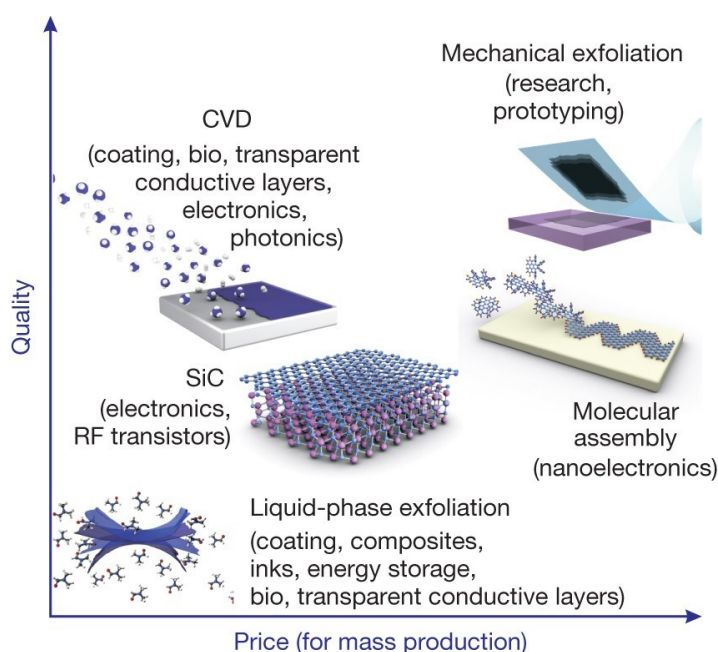


Figure 2-11 : Comparaison de la qualité et du coût pour différentes voies de productions du graphène. CVD est la voie la plus populaire vers du graphène à grande échelle, moins cher et à haute qualité [2].

2.3.3. Synthèse du graphène par CVD

La croissance de graphène par CVD est un processus chimique, dans lequel les précurseurs gazeux de carbone (généralement les hydrocarbures comme le méthane) exposés au substrat se décomposent par le biais d'une réaction catalytique contrôlée [74]. Les atomes de carbone

résultant de cette décomposition se réarrangent pour former une couche de graphène. La réaction est soutenue par le chauffage du substrat et/ou les précurseurs. En général, en augmentant la pression partielle et la température, on obtient des réactions et des nucléations de plus en plus uniformes [75]. Pour croître des couches de haute qualité, cette nucléation multiple doit être minimisée [75]. Autrement dit il faut éviter une nucléation multiple sur le substrat. Ceci met en évidence le rôle crucial que joue le substrat dans le processus de dépôt par CVD. On s'attend ainsi à ce que la qualité des couches de graphène dépende fortement de la nature du substrat et de leurs interactions mutuelles lors du dépôt. L'influence de la nature du substrat sur la qualité du graphène va être succinctement abordée dans les prochains paragraphes.

La figure 2-12 illustre le mécanisme général de la croissance du graphène par CVD sur les métaux catalytiques. De cette figure, afin d'obtenir une couche cristalline de graphène de bonne qualité, huit (8) étapes sont mises en œuvre comme suit : (1) le transport de masse des réactifs, (2) réactions du précurseur, (3) diffusion des molécules gazeuses, (4) adsorption du précurseur, (5) diffusion du précurseur dans le substrat, (6) réactions surfaciques, (7) désorption des produits de réaction, et (8) élimination des produits de réaction. Les étapes essentielles de ce processus ont été détaillées précédemment lors de la description de la nucléation dans la partie 2.1.1.

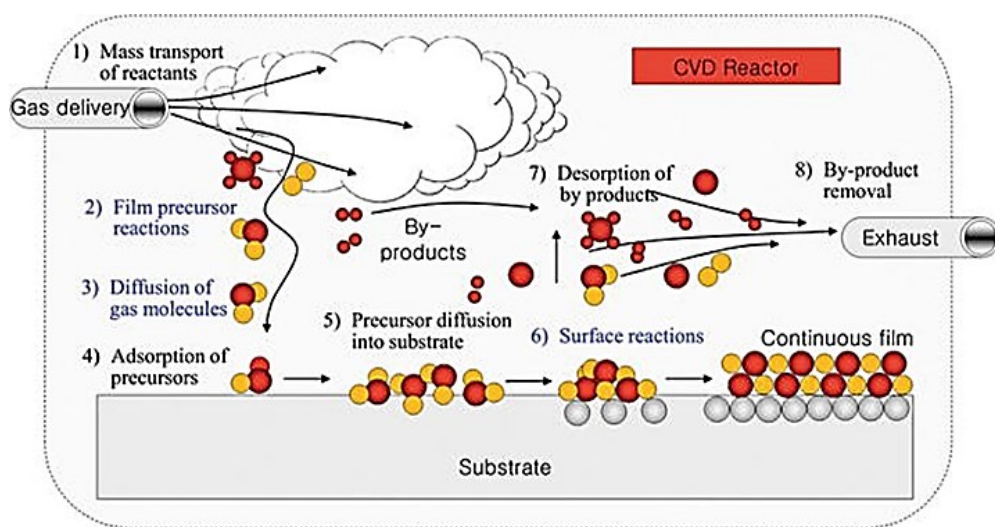


Figure 2-12 : Schéma du mécanisme général du processus de dépôt de graphène par CVD : transport et réactions [76].

a. Dépôt sur les métaux de transitions

La CVD et ses techniques connexes ont été largement utilisées, pendant plusieurs années, pour produire des couches de graphène sur les métaux de transitions (ex. Cu, Ni) [77], [78], [79]. Pendant le dépôt, le substrat métallique joue le rôle de catalyseur afin de diminuer la barrière de potentiel de la réaction de décomposition du précurseur. Il détermine également la cinétique de dépôt, qui à son tour affecte la qualité du graphène. Les deux métaux les plus utilisés pour la synthèse de graphène sont le Nickel (Ni) et le Cuivre (Cu). Due à l'effet catalytique de ces métaux, dépendamment des conditions de dépôt, on obtient des couches de haute qualité, mais la plupart du temps polycristallines. Particulièrement pour le Ni, compte tenu de sa haute solubilité en carbone et du processus de ségrégation, il est très difficile d'avoir des monocouches de graphène [79].

Le tableau 2-3 présente la qualité et les conditions de synthèse de quelques couches de graphène déposées sur Cu et Ni par CVD. Bien que la qualité du graphène soit acceptable, après le dépôt, les couches doivent être transférées sur un substrat diélectrique ou sur un autre substrat d'intérêt pour d'éventuelles applications telles que le CMOS. Le processus de transfert, en plus d'être complexe, introduit énormément de défauts (dommage mécanique et contamination chimique) [80], dans les couches. Ainsi, malgré la synthèse de graphène de bonne qualité obtenue sur les métaux de transitions, la croissance de graphène sur des substrats semi-conducteurs, compatibles à la technologie du CMOS, est encore requise. Ceci permettra non seulement de contourner les problèmes liés au transfert, mais aussi à l'intégration directe du graphène sur la plateforme microélectronique du silicium [2], [81].

Méthode	Substrat/ précurseur	H ₂ /CH ₄ sccm	T (°C)	Qualité du graphène	Réf
CVD (760 Torr)	Cu/ (CH ₄)	250-600- 900/1	1070	Graphène monocristallin	[82]
CVD (2,6 Torr)	Cu/ CH ₄	300/0,3	1060	Graphène monocouche polycristalline	[83]
CVD	Ni ou Cu/ CH ₄	3,3-20	1050 (Cu), 980 (Ni)	Graphène à haute qualité	[84]
APCVD (760 Torr)	Poly-Ni/ CH ₄	1/0,15	1000	3-4 couches	[85]
CVD (9 Torr)	Cu/ CH ₄	10/1 200/10	1000, 1030	Graphène monocouche de haute qualité, monocristalline et large	[86][87] [88]
CVD	Cu ou NiCu/ CH ₄	—	1050 (Cu), 1100(NiCu)	Graphène monocouche continue et monocristalline	[89]

Tableau 2-3: Qualité des couches de graphène et conditions expérimentales de quelques cas de synthèse de Gr par CVD sur des surfaces catalytiques de Cu et de Ni.

b. Dépôt sur substrat de silicium (Si)

Le Si est un matériau fondamental en microélectronique et dans la technologie CMOS. Alternativement aux métaux de transitions, la croissance directe de graphène sur substrat de silicium (Si) aurait été stratégiquement une solution potentielle pour l'intégration directe du graphène dans l'industrie mature du Si. De ce fait, des études sur la synthèse directe du graphène sur des substrats de Si monocristallins ont été rapportées [80], [90], [91]. Cependant, la croissance directe de graphène sur Si n'a pas été un succès. Dans toutes ces études, la croissance a résulté à la formation de couches polycristallines et fortement défectueuses compte tenu de la formation des carbures de Si. Ceci est dû à la haute solubilité et à la faible diffusivité du carbone sur la surface de Si [90]. Le tableau 2-4 résume la qualité des couches de graphène obtenues lors de la croissance directe sur Si.

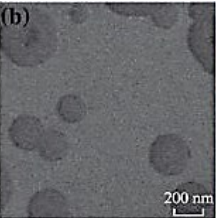
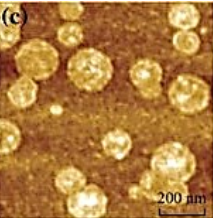
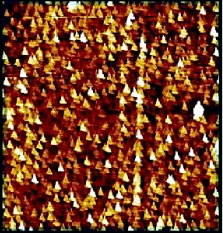
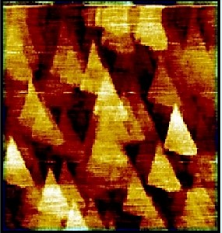
Méthode	Paramètres et Observations	Réf
APCVD	  <p>Conditions: T_g=900-930 °C CH₄:H₂ (180:10). Qualité: - Couches polycristallines - I_D/I_G= 0,87-0,41 (multicouches) - I_D/I_G = 0,9-1,2 (défauts)</p>	[80]
MBE	<p>Conditions: T_g= 560-830°C Qualité: - Couches graphitique très défectueuses (I_D/I_G >2) - Nano-graphène - Formation de SiC</p>	[92] [28]
CVD	  <p>Conditions : T_g=800-1100°C; C₂H₂:Ar (25:50) Qualité : - Couches polycristallines - Nano-graphène - Faible qualité cristalline - Défauts (I_D/I_G = 0,95-1,1</p>	[91]

Tableau 2-4 : Conditions expérimentales et qualité des couches de graphène obtenues lors de la croissance directe sur substrat de silicium.

D'après ce tableau, on voit que même si le silicium est très sollicité pour l'électronique et est compatible à la technologie CMOS, il n'est pas adapté à la croissance de graphène de bonne qualité. Ainsi, le besoin d'avoir un substrat semi-conducteur compatible à la technologie mature du CMOS est toujours d'un grand intérêt pour la communauté scientifique.

c. Dépôt sur substrat de germanium (Ge)

Contrairement au Si, le Ge est à la fois semi-conducteur et semi-métal, donc, le Ge peut être utilisé comme un substrat potentiel pour la synthèse de graphène par CVD [29]. Ceci est dû aux caractéristiques intrinsèques de la surface de Ge: (1) l'effet catalytique de la surface permettant de diminuer la barrière d'énergie de décomposition catalytique du précurseur de carbone [93]; (2) la très faible solubilité du carbone dans le Ge (à l'équilibre cette solubilité est presque nulle) même à haute température [94]. Ceci favorise la croissance d'une monocouche complète de graphène [29]; (3) La faisabilité de la croissance épitaxiale de Ge sur Si rend possible la synthèse de graphène de grande surface [95]; (4) faible différence entre les coefficients d'expansion thermique du graphène et du Ge permettant la synthèse des couches de graphène sans plis [96]. En plus, le Ge ne forme pas de carbure stable avec le carbone et a une mobilité de porteurs plus élevée que le Si. Toutes ces raisons font du Ge un matériau d'un grand intérêt pour la croissance de graphène à grande échelle. Depuis la première étude [29], plusieurs autres études sur la croissance directe du graphène sur germanium ont été rapportées [97], [98], [99], [100]. La plupart de ces études [29], [97], [98] montrent que dans les conditions d'équilibres, le processus de déposition du graphène sur Ge est un processus autolimitatif et contrôlé par la surface. Ceci est l'effet inverse observé dans le cas de la croissance de graphène sur Ni dans laquelle le processus est contrôlé par la précipitation [85].

En utilisant le dépôt chimique en phase vapeur à basse pression (LPCVD), *Lee et al.* [97] ont pu croître pour la 1^{re} fois une monocouche de graphène à l'échelle d'un wafer de 100 mm de diamètre sur des substrats de Ge(110)/Si(110). Leur approche exploite l'effet catalytique du Ge et l'anisotropie asymétrique de la surface de Ge (110). Ceci a montré que la qualité des couches de graphène dépend de l'orientation cristalline du substrat. La figure 2-13 présente le processus de croissance d'une monocouche de graphène monocristallin sur un substrat de Ge (110). De cette figure, on constate que les ilots de graphène formés lors de la nucléation sur le Ge (110) sont tous orientés selon la même direction [110] (fig. 2-13a). Ensuite ces ilots alignés dans la même direction coalescent par le biais des processus présentés dans la partie **2.1.3** pour former une monocouche de graphène uniforme sur tout le substrat (fig. 2-13c). Les auteurs confirment que l'orientation unidirectionnelle des ilots est due à la symétrie anisotropique du Ge (110), qui permet donc d'obtenir une monocouche de graphène monocristallin sur la surface de Ge. Ils

proposent également qu'à la température de croissance, la chimisorption des atomes d'hydrogène et de carbone sur la surface de Ge est très intense et induit donc une nucléation multiple du graphène sur la surface de Ge (110). Les images TEM à haute résolution (fig. 2-13d) montrent également que la monocouche formée est exempte de défauts structuraux. En outre, leur découverte a démontré que les surfaces de Ge sont des substrats idéaux et prometteurs pour la croissance catalytique de graphène monocristallin.

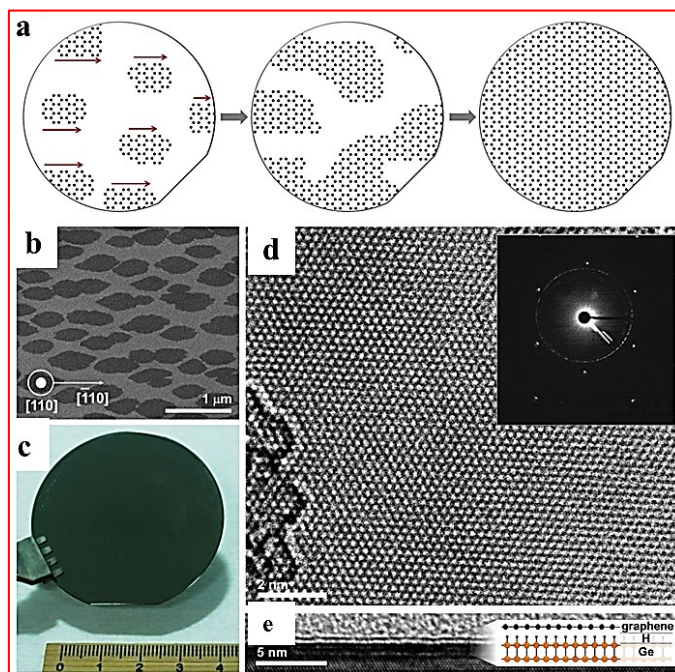


Figure 2-13 : Monocouche de graphène monocristallin cru sur Ge (110). (a) illustration de la croissance catalytique de la monocouche de graphène à partir de germes unidirectionnels et alignés. (b) image MEB des germes de graphène au début de la croissance. (c) photo du graphène cru sur un wafer de 5.08 cm de Ge/Si(110). (d) image TEM à haute résolution de la monocouche de graphène. (e) image TEM en cross-section démontrant que la couche est bien une monocouche [97].

2.3.4. Conclusion

Le tableau 2-5 présente la synthèse de l'état de l'art sur la croissance de graphène sur les différents substrats par CVD, présentés plus haut. Ce tableau résume les avantages et les inconvénients ainsi que les défis liés à l'utilisation de chaque type de substrat.

Type de substrat	Métaux (Cu, Ni)	Silicium (Si)	Germanium (Ge)
Avantages	<ul style="list-style-type: none"> - Effet catalytique - Croissance de bonne qualité (grande échelle) 	<ul style="list-style-type: none"> - Compatible à la microélectronique et CMOS - Disponibilité de larges wafers 	<ul style="list-style-type: none"> - Effet catalytique - Faible solubilité en C - Faible différence de coef. D'expansion thermique avec le Gr
Inconvénients (défis)	<ul style="list-style-type: none"> - Polycristallins - Nécessite un transfert - Contamination des procédés de microfab 	<ul style="list-style-type: none"> - Couches polycristallines - Défauts - Solubilité en C élevée - Formation de carbures 	<ul style="list-style-type: none"> - Nano-facettes - rugosité à haute T (900°C) - préparation de la surface

Tableau 2-5: Synthèse des avantages et inconvénients des différents substrats utilisés pour la croissance de graphène.

En plus des défis présentés dans le tableau 2-5 et comme mentionné précédemment, les paramètres de croissance ont une influence significative sur les propriétés du graphène. Pour mieux comprendre cette influence, le tableau 2-6 résume plusieurs études sur la croissance de graphène sur Ge. De ce tableau, on constate que lors de la croissance de graphène sur Ge par CVD, il existe plusieurs paramètres à optimiser et à contrôler afin d'obtenir des couches de bonne qualité. Parmi ces paramètres, les plus importants sont : le substrat, la température de croissance, les flux des précurseurs, la pression dans la fournaise de dépôt. En résumé, on constate que même si les paramètres de synthèse varient d'un bâti à un autre, les couches de graphène de haute qualité sur substrats de Ge s'obtiennent à haute température (900 °C-930 °C). Ainsi, avant de synthétiser le graphène, l'optimisation de ces paramètres est nécessaire. Les résultats des optimisations sont présentés dans le chapitre 4.

Méthode	Précurseurs	Ratio H ₂ : HC	Substrat	Tg (°C)	Qualité graphène	Réf
CVD (500 mbar)	Ar, H ₂ , CH ₄	50 : 0,5-5 Sccm	Ge(100)	910	Monocouche Haute qualité	[98]
LPCVD (100 Torr)	Ar, H ₂ , CH ₄	0,01	Ge(110)/Si(110)	900-930	Monocouche Monocristalline Wafer 200mm	[97]
CVD (100 mbar)	Ar, H ₂ , CH ₄	200: 2 Sccm	Ge (100) 1x1 cm ²	930	Monocouche	[99]
APCVD (1.013 bar)	Ar, H ₂ , CH ₄	50 : 0,1-3 Sccm	Ge 1x1 cm ²	800-910	Mono et multicouches	[29]
CVD (730 mbar)	Ar, H ₂ , CH ₄	1 : 5-10 Sccm	Ge(100)/Si(100)	900-930	Mono et multicouches	[101]
CVD	Ar, H ₂ , CH ₄	100 :3,6-4,6 Sccm	Ge(100), (110), Ge(111)	910	-	[100]
CVD (700 mbar)	Ar, H ₂ , CH ₄	-	Ge/Si(100)	885	-	[102]
MBE	Graphite	-		900	-	[103]
CVD	Ar, H ₂ , CH ₄	-	Ge/Si(100)	900		
CVD (800 mbar)	Ar, H ₂ , CH ₄	1 : 20 Sccm	Ge/Si(100)	900-930	Films	[104]
CVD, MBE		-				[105]
	Ar, H ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₄ , C		Ge/Si(100)	900-930		
MBE (2^e-9 Torr)	C solide	-	Ge(110)	860-870	Couches	[106]
APCVD (1.013 bar)	Ar, H ₂ , CH ₄	100 : 4,6 Sccm	Ge	870-920	-	[107]

Tableau 2-6 : Résumé des conditions de croissance de graphène sur Ge par CVD et qualité des couches résultantes pour différentes études (HC : hydrocarbure).

De ce qui précède (tableau 2-5), nous avons remarqué que même s'il y a encore des défis, la piste la plus prometteuse pour intégrer le graphène dans l'industrie mature du Si est d'utiliser un substrat de Ge. Pour obtenir des couches de bonne qualité, les paramètres de croissance cités précédemment doivent être bien contrôlés. Certaines discussions dans la littérature nous montrent clairement qu'il n'y a pas de consensus sur la cinétique qui gouverne la synthèse de graphène sur les substrats de Ge. L'étude [97] rapportant la croissance d'une monocouche de graphène monocristallin sur un wafer complet de Ge (110) a été une avancée spectaculaire dans ce domaine. Mais toutes fois, le développement des procédés de graphène qui sont compatibles avec la technologie CMOS nécessite la croissance de graphène de haute qualité et à grande échelle sur la surface de Ge (100). Et donc il y a encore plusieurs défis à relever dans la croissance de graphène. Parmi ces défis on peut citer l'apparition, lors de la croissance, de

défauts en forme de creux [30], de nanofacettes [108] qui sont dues soit à des contraintes locales dans le substrat, soit aux espèces adsorbées sur la surface comme l'oxygène et l'hydrogène [99]. Ceci nous mène à un point essentiel, qui est la qualité de la surface sur laquelle se passe tout le processus de croissance. Toute déviation d'une surface parfaite résultera à la formation des défauts et à des couches non homogènes qui empêchent la croissance de graphène de haute qualité. Cependant, dans la littérature, l'influence du traitement de surface sur la qualité du graphène déposé n'a pas été étudiée en détail. Ainsi, il reste encore à faire sur ce sujet. Pour toutes ces raisons, nous avons jugé nécessaire de travailler sur la préparation de surface du substrat de Ge et son influence sur la croissance de graphène de haute qualité par CVD. Cette étude détaillée est présentée dans le chapitre 4 de cette thèse.

2.4. Intégration des matériaux semi-conducteurs III-V sur graphène

Dans cette partie, je vais discuter l'utilisation du graphène comme substrat pour l'hétéroépitaxie. Je vais donc aborder brièvement les méthodes les plus utilisées pour l'intégration des matériaux semi-conducteurs (3D) sur les matériaux 2D (graphène). Deux techniques seront présentées en détail: l'épitaxie Van der Waals (VdWE) et la remote épitaxie (RE) des matériaux III-V sur graphène. Mais avant de présenter ces techniques, je vais faire un bref rappel sur l'hétéroépitaxie conventionnelle.

2.4.1. Hétéroépitaxie conventionnelle (HE)

L'hétéroépitaxie est une croissance cristalline dans laquelle la couche et le substrat sont différents. Dans l'HE, compte tenu des liaisons pendantes (fig. 2-14a), la couche est liée au substrat par des liaisons chimiques (covalentes, ioniques...). Dans la croissance hétéroépitaxiale, les liaisons chimiques fortes à l'hétérointerface forcent le paramètre de maille de la couche dans le plan à s'accorder à celui du substrat. Ceci contraint et déforme élastiquement la couche épitaxiale. La différence des paramètres de maille entre la couche et le substrat, appelée désaccord de maille, est définie par [14]:

$$f = \frac{a_s - a}{a}, \quad (2-11)$$

Où a et a_s sont les paramètres de maille de la couche et du substrat, respectivement. Compte tenu de la déformation de la couche épitaxiale, le désaccord de maille cause une accumulation des contraintes dans le système. Pour un désaccord de maille relativement petit ($< 1\%$), les

premières monocouches de la couche épitaxiale sont cohérentes (c'est-à-dire contraintes) au substrat (fig. 2-14b). On parle de la croissance pseudomorphique.

La contrainte accumulée à l'interface augmente avec l'épaisseur de la couche épitaxiale [14]. Cependant, au-delà d'une certaine épaisseur appelée 'épaisseur critique', le système ne peut plus accommoder les contraintes formées à l'interface [8], [109]. Ainsi, une fois que l'épaisseur de la couche dépasse l'épaisseur critique, le système relaxe les contraintes en formant des défauts qui sont énergétiquement favorables (fig. 2-14c).

Pour des systèmes (InP/Si ou GaN/Si) avec un fort désaccord de maille (>5%), plusieurs défauts liés au désaccord de maille tels que les dislocations, les défauts d'empilement, se forment à l'interface. Ces défauts sont très nuisibles pour les performances des dispositifs [110]. Pour de faibles désaccords de maille (comme le GaAs/Ge) la couche reste contrainte et cohérente au substrat.

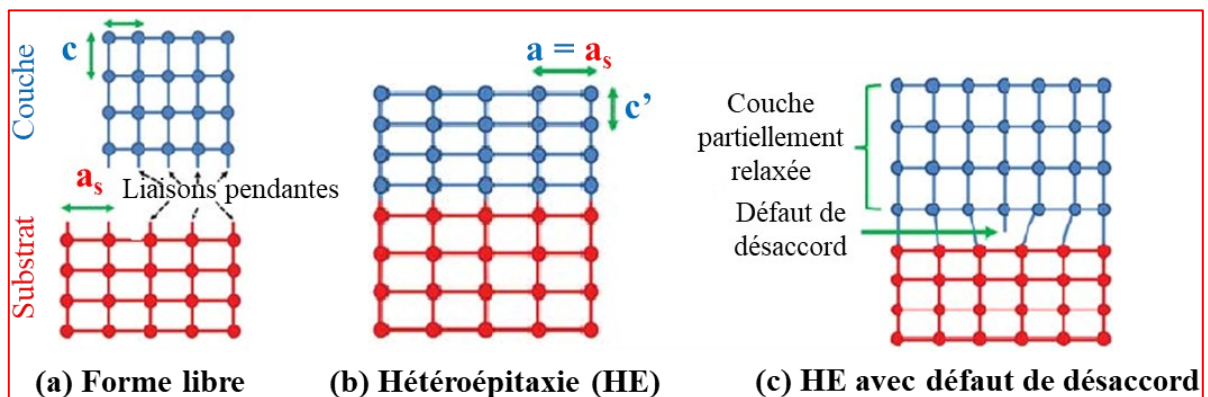


Figure 2-14 : Épitaxie conventionnelle. (a) forme libre de la couche et du substrat avec les paramètres de maille naturels, (b) couche épitaxiale contrainte sur le substrat (croissance pseudomorphique), (c) couche partiellement relaxée engendrant un défaut (dislocation) [14].

L'hétéroépitaxie a été l'une des méthodes les plus prometteuses pour intégrer directement divers matériaux. Cependant, elle est fortement limitée par le problème du désaccord de maille existant entre les différents matériaux qui résulte à la formation de défauts cristallins dans les couches épitaxiales tels que les dislocations. Ces défauts entravent fortement le développement de dispositifs électroniques et photoniques à hautes performances. Ainsi, des techniques alternatives doivent être mises au point pour permettre l'hétérointégration de divers matériaux et l'élaboration de dispositifs à hautes performances sans qu'on soit limité par le désaccord de maille entre et le substrat et les couches épitaxiales.

2.4.2. Épitaxie Van der Waals (VdWE)

La VdWE apparaît lorsque la couche épitaxiale est essentiellement liée au substrat par des interactions faibles de type VdW. Elle a été introduite pour la première fois par Koma et al. en 1984, où ils ont effectué avec succès la croissance de NbSe₂/MoS₂ en utilisant des interactions faibles de type VdW [111]. Ainsi, la VdWE permet de faire une croissance cristalline sur des matériaux 2D (comme le graphène) sans aucun prérequis pour satisfaire le désaccord de maille entre la couche épitaxiale et le substrat. Par exemple, le système NbSe₂/MoS₂ a un désaccord de maille d'environ 10%. Dans l'épitaxie conventionnelle, les liaisons pendantes de la couche doivent satisfaire celles du substrat en créant des liaisons fortes de type covalent. C'est pour cette raison que dans l'épitaxie conventionnelle afin d'obtenir des matériaux de haute qualité, il faut que les conditions de symétrie et de désaccord de maille soient respectées. En revanche, dans le cas de la VdWE, la croissance est exclusivement contrôlée par les forces VdW entre les couches 2D (fig. 2-15a) sans liaisons pendantes ni passivation. Ces interactions entre les couches pendant l'épitaxie favorisent le relâchement de toute contrainte se trouvant dans la couche épitaxiale, résultant à des matériaux de haute qualité dépourvus de dislocations.

Les caractéristiques essentielles des couches épitaxiales crues par VdWE peuvent être résumées en quatre points [111], [14]:

- La couche épitaxiale présente une orientation cristalline cohérente avec le substrat;
- À l'hétérointerface, le paramètre de maille de la couche dans le plan est non cohérent (pas égal) à celui du substrat. La VdWE est donc différente de l'hétéroépitaxie conventionnelle dans laquelle les réseaux de la couche et du substrat doivent être cohérents à l'interface;
- La couche épitaxiale est complètement relaxée et ne présente aucune contrainte, et ce même à l'hétérointerface. Le paramètre de maille de la couche dans le plan est donc presque identique à celui du matériau bulk;
- L'hétéroépitaxie est possible même pour de très grands désaccords de maille et des symétries cristallines différentes. Ainsi, il est possible de croître différents types de matériaux sur un matériau 2D sans défauts ni couches tampons;

Ce dernier point est ce qui rend la VdWE une technique très intéressante à étudier, car sans les limites de désaccord de maille et de la symétrie, on a plus de liberté de choisir les hétérostructures à croître sans être contraints.

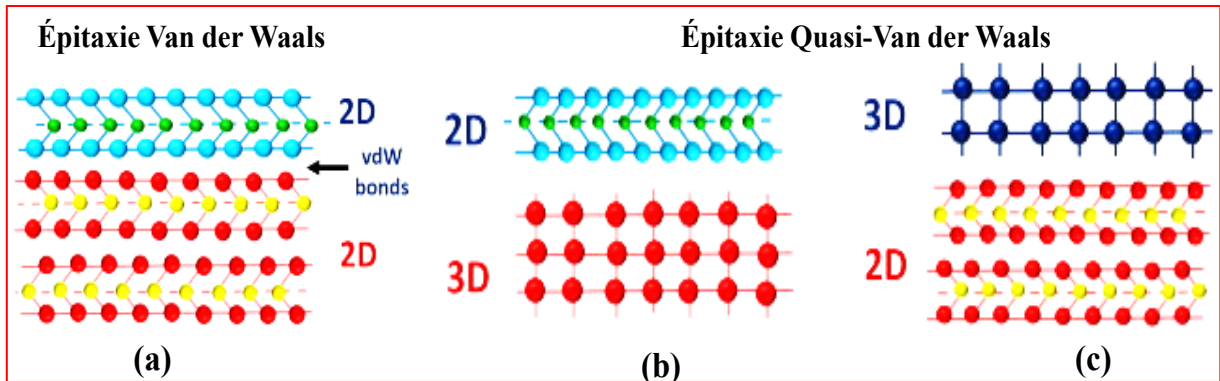


Figure 2-15 : Illustration schématique de l'épitaxie purement Van der Waals (a) et l'épitaxie Quasi-Van der Waals : 2D/3D (b), 3D/2D (c).

Entre la VdWE (2D/2D) et l'épitaxie conventionnelle (3D/3D), il y a un type d'épitaxie intermédiaire appelé l'épitaxie Quasi-Van der Waals (QVdWE) (fig. 2-15b et 2-15c). Elle consiste à l'intégration des semi-conducteurs conventionnels 3D (GaAs, Ge, etc.) sur des matériaux 2D (graphène) ou inversement. Dans la QVdWE, les liaisons pendantes du matériau 3D jouent un rôle lors de la nucléation et donc les interactions ne sont pas complètement de type Van der Waals [21]. Ce concept a été utilisé pour la croissance de différentes structures incluant les nanofils et les couches minces comme le GaAs/graphène [112] ou le GaN /graphène /SiC [25]. Dans cette thèse on s'intéressera seulement à la QVdWE de couches minces des semi-conducteurs 3D (GaAs et Ge) sur le graphène (2D). Les paragraphes suivants présenteront quelques cas d'études de la QVdWE.

2.4.3. Croissance de films minces (III-V and IV) par QVdWE sur graphène

A. Couches minces de GaAs

La QVdWE offre une opportunité unique d'intégrer les matériaux semi-conducteurs III-V sur des matériaux 2D en relâchant toutes les contraintes dues au désaccord de maille sans insertion de défauts. En plus, compte tenu des interactions faibles VdW, le substrat peut être réutilisé à plusieurs reprises en transférant la couche épitaxiale sur un substrat hôte. Alaskar et al. [112], [113] ont démontré la croissance de couches minces de GaAs sur substrat de silicium (Si) en utilisant un buffer de graphène. Le modèle est présenté dans la figure 2-16. Ils ont aussi

explicitité les défis liés à la croissance des semi-conducteurs III-V sur graphène. En plus du désaccord de maille, la faible énergie de surface du graphène a rendu la croissance de films minces de bonne qualité sur graphène assez complexe. Ceci résulte à un mode de croissance en ilots sur le graphène [21]. En effet, les énergies libres de surface des matériaux semi-conducteurs 3D sont de deux ordres de grandeur plus grands que celles du graphène. Le tableau 2-7 présente les énergies de surface du GaAs, du Si, du graphène et des multicouches de graphène.

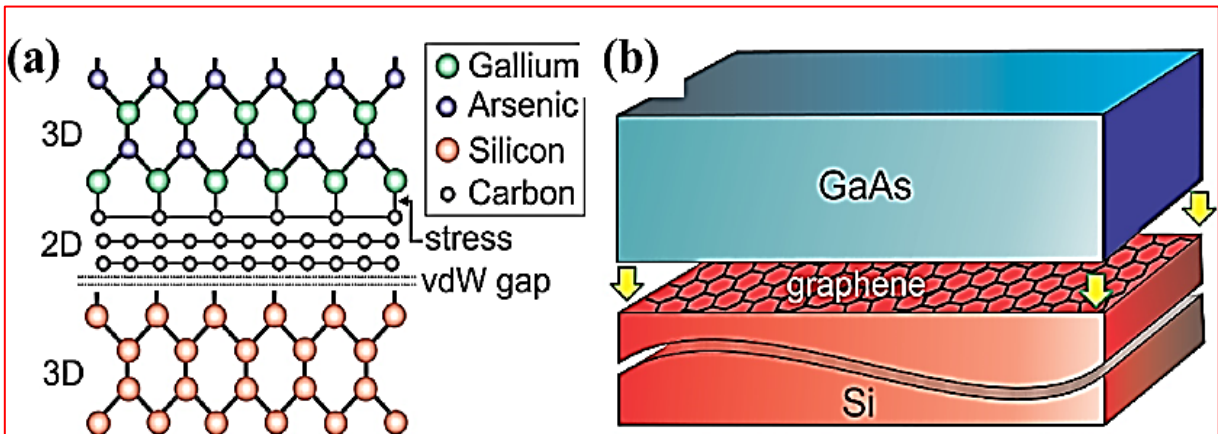


Figure 2-16 : (a) Configuration atomique de la structure GaAs/graphène/Si, (b) schéma illustrant la disposition du buffer de graphène lors de la croissance [112].

Matériau	Si(111)	GaAs(111)	Graphène	Multicouches de graphène (MLG)
Énergie libre de surface (mJ/m ²)	1467	1697	48	52

Tableau 2-7: Énergies libres de surface de différents matériaux 3D et 2D (G, MLG) [112].

Pour résoudre le problème lié à l'énergie de surface du graphène, deux (2) approches de nucléation ont été proposées: précouche d'arsenic (As) et précouche de gallium (Ga). Les modèles de croissance de ces deux approches sont présentés dans la figure 2-17. Dans toutes les deux approches, ils ont employé une croissance à deux (2) étapes. Une nucléation à basse température (Fig. 2-17ii) afin de diminuer les longueurs de diffusions des adatoms suivie par une croissance à haute température (fig. 2-17iii et iv). Les études théoriques du système ont montré que, compte tenu de l'énergie d'adsorption, le Ga s'adsorbe plus facilement sur le graphène et est donc un meilleur initiateur de la croissance de GaAs de bonne qualité comparée

à l'As. Le tableau 2-8 présente les énergies d'adsorption et de migrations des adatoms de Ga et d'As sur le graphène dépendamment du site d'adsorption.

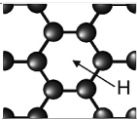
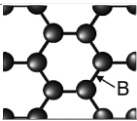
Atome	Site d'adsorption préférentiel	Énergie d'adsorption E_b (eV)	Énergie de migration E_m (eV)
Gallium		1.5	0.05
Arsenic		1.3	0.21

Tableau 2-8: Énergies d'adsorption et de migration des adatoms de Ga et As sur le site préférentiel d'une bicouche de graphène obtenues par des calculs de DFT [24].

En partant sur la base de l'énergie d'adsorption du Ga, ils ont initié la croissance par deux monocouches de billes de Ga à température ambiante. Ensuite la croissance de la couche de nucléation de GaAs (figure 2-17iii-A) a été effectuée à 400°C sous une surpression en As. Ceci a résulté à des couches de GaAs relativement de bonne qualité (25nm d'épaisseur) d'après la rugosité de la surface mesurée par AFM (RMS= 0,6nm) et la largeur à mi hauteur des pics XRD (FWHM= 245 Arcs) . En revanche, la deuxième étape de la croissance effectuée à haute température (600°C) après nucléation a résulté à une croissance 3D par ilots (fig. 2-17iv). Similairement à la croissance à haute température, la croissance initiée par l'As a directement résulté à un mode de croissance par ilots (3D) avec des défauts (fig. 2-17iii-B). Ces observations montrent clairement que la croissance planaire (2D) des matériaux semi-conducteurs (III-V par exemple) sur graphène reste un défi ouvert. Par conséquent, une étude détaillée en temps réel de la nucléation sur graphène sera d'un très grand intérêt scientifique et technologique.

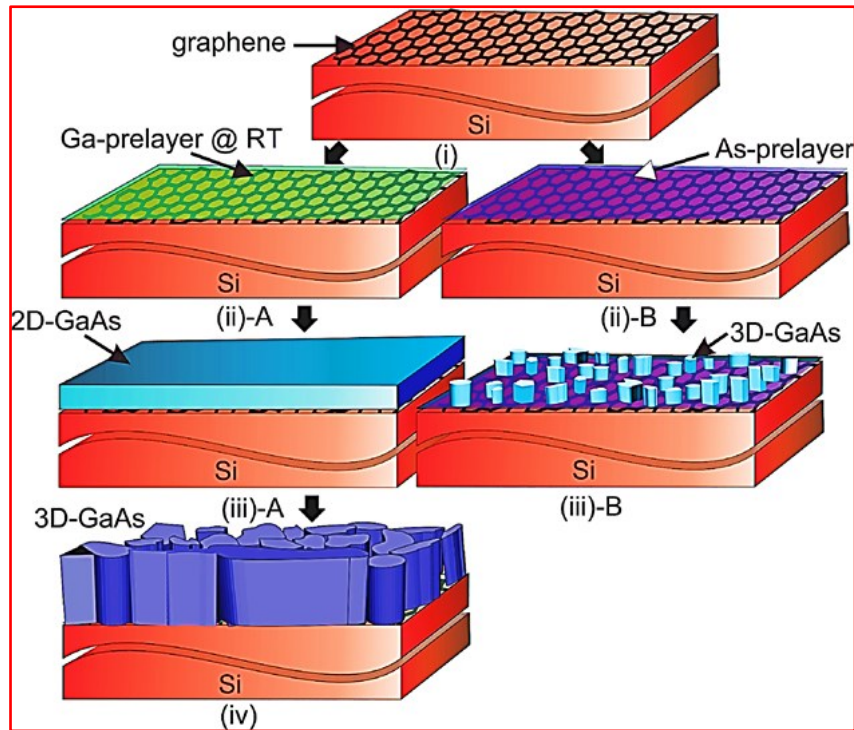


Figure 2-17 : Illustration de la croissance de la croissance de GaAs sur Si par QVdWE à différentes étapes, (i) transfert du graphène sur le Si, (ii) initiation de la croissance par une précouche de Ga et d'As, (iii) dépôt de la couche de nucléation de GaAs, (iv) croissance d'îlots 3D de GaAs à 600°C [112].

B. Couches minces de Germanium (Ge)

La nucléation et la croissance de Ge ont été étudiées sur le graphène [114] et le graphite [115]. Ces études mettent en avant la difficulté de croître le Ge sur les surfaces carbonées. W. Xiao et al. [115] ont observé que pendant le dépôt de Ge sur le graphite par évaporation à la température ambiante, les îlots de Ge se forment uniquement sur les marches atomiques et sur les défauts. Leur dépôt a résulté à la formation des îlots (3D), des files de Ge et des amas de Ge amorphes. Par ailleurs, J. Yoo et al. [114] ont étudié l'amélioration de la nucléation de Ge sur le graphène par différentes approches incluant l'augmentation des moments dipolaires hors plan du graphène (surface VdW) et le traitement du graphène à l'ozone. La Figure 2-18 présente les images d'analyse de la morphologie par MEB et TEM d'échantillons de Ge crus sur différents substrats et suivant différents traitements.

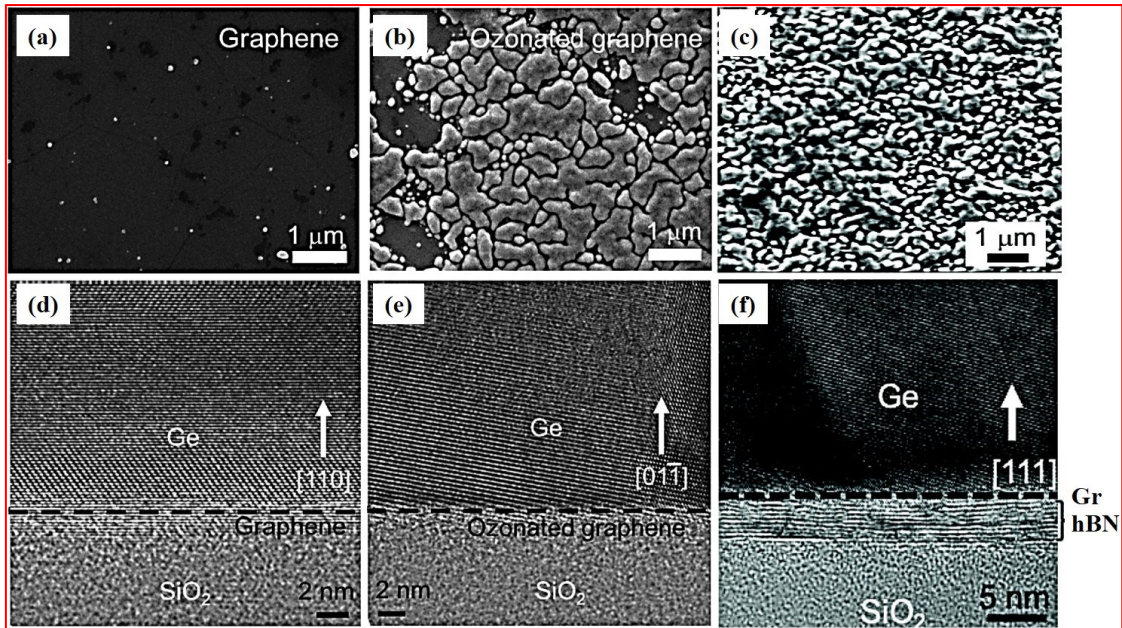


Figure 2-18 : Images MEB d'échantillons de Ge crus à 450°C pour 40 min sur différents matériaux 2D transférés sur substrats SiO₂/Si : (a) monocouche de graphène, (b) graphène traité à l'ozone, (c) Ge cru sur un empilement de graphène/h-BN. (d-f) images TEM en cross-section : (d) nanocristal de Ge cru sur substrat de Gr/SiO₂/Si, (e) grain de Ge cru sur du Gr/SiO₂/Si traité à l'ozone, (f) Ge cru sur un empilement de graphène/h-BN [114].

De la figure 2-18a, on constate que le Ge n'a presque pas nucléé sur le graphène. Ceci est dû à la faible énergie de surface de celui-ci, résultant à une faible adsorption des adatoms de Ge sur le graphène. En utilisant un traitement à l'ozone pour introduire des défauts dans le graphène, ils ont considérablement amélioré le taux de nucléation sur le graphène (fig. 2-18b et 2-18e). Cependant, cette approche altère également les caractéristiques physiques du graphène. Alternativement, l'approche des moments dipolaires hors plan du graphène a été proposée. En effet, les calculs théoriques ont montré qu'un empilement de graphène/h-BN avait un moment dipolaire ($3.16 \cdot 10^{-2}$ D) avec deux ordres de grandeur plus grands que celui d'une monocouche de graphène ($-4.32 \cdot 10^{-5}$ D) [114]. Ainsi, contrairement au graphène tout seul, la nucléation de Ge s'effectue sur toute la surface du stack de graphène/h-BN (fig. 2-18c). Le taux de nucléation a été clairement amélioré par l'augmentation du moment dipolaire hors plan du stack. Toutefois, l'étude ne montre pas la relation épitaxiale du Ge sur le graphène, mais les images MEB montrent des grains polycristallins.

La QVdWE d'autres matériaux III-V ont été également étudiés dans la littérature. Mukherjee et al. [116] ont étudié la QVdWE de l'InP sur substrat de Ge en utilisant un buffer de graphène.

La croissance a résulté à la formation de couches polytypiques d'InP ayant des structures cubiques et hexagonales en même temps.

2.4.4. Épitaxie à distance (Remote épitaxie ou RE)

En 2017, des chercheurs du MIT, Kim et al. [24] ont proposé une nouvelle technique d'épitaxie appelée épitaxie à distance (RE) à travers le graphène qui est basée sur le concept de la VdWE. Il a été confirmé que le potentiel faible de type VdW d'une monocouche de graphène ne masque pas complètement le fort champ de potentiel des substrats cristallins en dessous. Ainsi, le substrat en dessous du graphène joue un rôle important dans la détermination de l'orientation épitaxiale de la couche crue. Ceci a permis de maintenir la relation cohérente entre la couche épitaxiale et le substrat malgré la présence de la monocouche de graphène. L'analyse de la technique de remote épitaxie est présentée dans la figure 2-19. L'interaction interatomique transmise à travers une monocouche de graphène a été expérimentalement observée par la croissance épitaxiale de GaAs(001) sur un substrat de GaAs(001) revêtu d'une monocouche de graphène (fig. 2-19a). Cette croissance a été démontrée sur un wafer de 100 mm de diamètre. Le concept a été étendu à d'autres matériaux comme InP/InP(001) et GaP/GaP(001)(fig. 2-19b). Les couches crues étant monocristallines et de haute qualité, elles peuvent être détachées de leur substrat sans détérioration pour des applications flexibles (fig. 2-19b). Le substrat réutilisable a fait de cette technique une approche très intéressante pour la QVdWE des matériaux III-V sur graphène.

Cependant, la remote épitaxie est seulement adaptée pour certains types de substrats cristallins. En effet, la remote épitaxie sur les matériaux comme le Si, le Ge a résulté à la formation de couches polycristallines [117] et l'orientation de la couche épitaxiale n'est plus dictée par le substrat. Dans ce cas, le champ de potentiel du substrat n'était pas suffisant pour pénétrer la monocouche de graphène. À travers des expériences et calculs théoriques supplémentaires, W. Kong et al. ont montré que les interactions interatomiques à travers le graphène sont gouvernées par la polarité du substrat sous-jacent [117]. En plus, la profondeur de pénétration du champ de potentiel augmente avec l'augmentation de l'ionicté du substrat. Par conséquent, les épaisseurs critiques de la couche de graphène pour la remote épitaxie de GaAs (ionique à 30%), GaN (ionique à 50%) et le LiF (ionique à 90%), sont respectivement, 1 monocouche (ML), 2 ML et 3 ML (fig. 2-19c). Cette découverte a été une avancée spectaculaire

dans ce domaine, car la plupart des matériaux monocristallins peuvent être crus sur des substrats monocristallins couverts de graphène, si ce dernier est suffisamment transparent aux interactions atomiques.

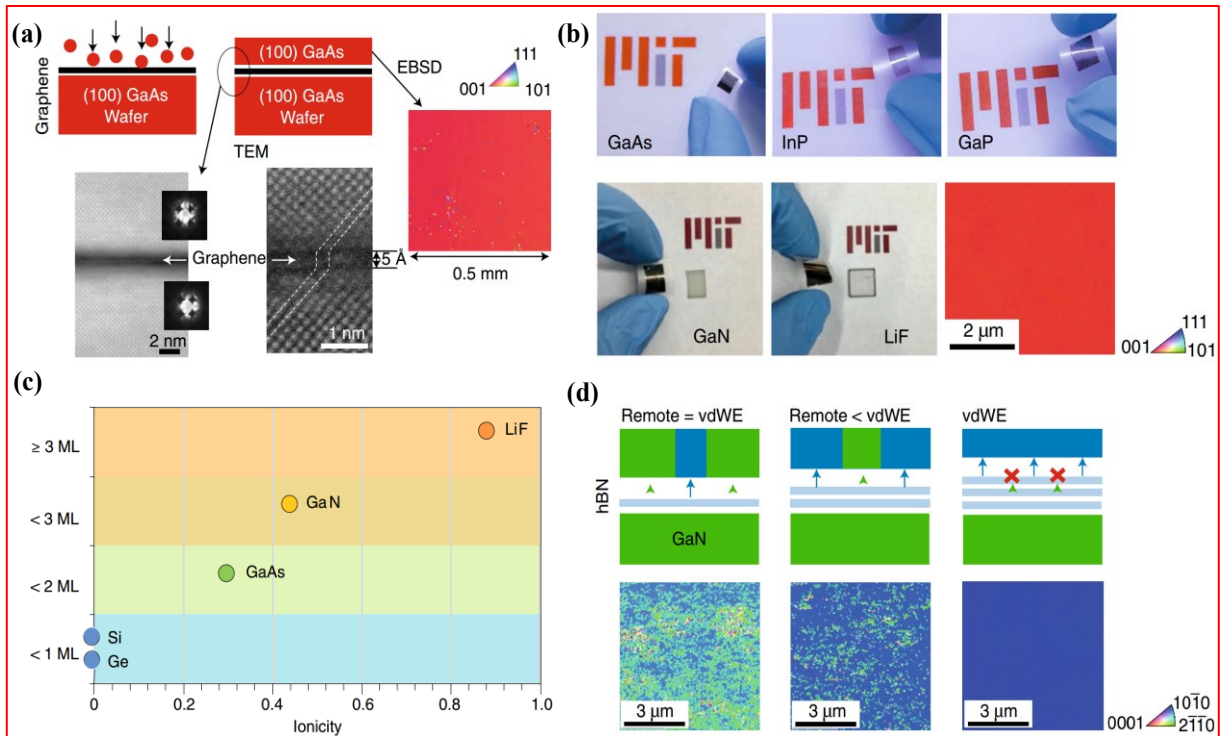


Figure 2-19 : Remote épitaxie de différents matériaux et interaction entre la RE et la VdWE. (a) EBSD de la RE de GaAs et image TEM de l'interface GaAs/Gr/GaAs illustrant l'interaction atomique à travers le graphène. (b) photos des couches détachées de GaAs, InP, GaP, GaN et LiF après la RE, et EBSD de ces couches montrant leur nature monocristalline. (c) épaisseurs du graphène versus l'ionicté pour illustrer la profondeur de pénétration des interactions. (d) Schéma (haut) et images EBSD (bas) de couches de GaN exfoliées en fonction du nombre de couches de h-BN : 1ML/h-BN (gauche), 2ML/h-BN (milieu) et 3ML/h-BN (droite) [24], [117].

2.4.5. Interaction entre la VdWE et la RE

Puisque la polarité gouverne les interactions atomiques à distance à travers le graphène, la RE pourrait donc être utilisée pour croître tous les matériaux sous leurs formes monocristallines. Toutefois, les interactions à distance ne sont pas parfaitement transmises à travers les matériaux 2D qui ont un caractère ionique, car ceci peut également jouer un rôle lors de la nucléation épitaxiale [117]. En effet, des études ont montré que la polarité des matériaux 2D comme h-BN [118] ou MoS₂ [119] affecte l'orientation et la densité de nucléation des germes de matériaux 3D lors de la croissance de ces matériaux.

W. Kong et al. [117] ont exploité cette caractéristique pour ajuster la croissance épitaxiale des matériaux 3D sur les matériaux 2D polaires en faisant varier le nombre de monocouches. Par exemple dans la figure 2-19d, on voit que 1ML de h-BN ne masque pas complètement les interactions à distance du substrat de GaN permettant la remote épitaxie. Dans ce cas la couche de GaN crue sur 1 ML h-BN/GaN a deux orientations, une suivant le substrat de GaN et l'autre suivant le h-BN. Ainsi, la VdWE et la RE coexiste simultanément (fig. 2-19d). En revanche, pour 3 ML de h-BN, le GaN nucléé complètement à partir du matériau 2D (VdWE) et les interactions à distance (RE) sont complètement masquées. Pour le cas du graphène, la RE du GaN est possible à travers 1 ML et 2 ML dus à la nature non polaire du graphène, mais la croissance est polycristalline pour 3 ML. Cette croissance polycristalline dans le cas de 3 ML s'explique par la difficulté de germer sur le graphène compte tenu de la faible énergie de surface. De ceci on peut tirer quelques règles concernant la croissance d'hétérostructures 3D/2D :

- L'épaisseur du matériau 2D définit le mode de croissance (VdWE ou RE);
- L'augmentation de la polarité des matériaux 2D améliore la VdWE alors que la polarité des matériaux 3D favorise la RE.

En plus de ces deux points, le mode de croissance peut également être influencé par la qualité du matériau 2D utilisé. Par exemple, du graphène polycristallin et défectueux n'est pas transparent aux interactions à distance et la croissance résultante est polycristalline [24]. Ceci pourrait s'expliquer par des contaminants (molécules) piégés à l'interface du graphène et la nature polycristalline du matériau 2D.

2.4.6. Conclusion

L'analyse de l'état de l'art disponible sur la QVdWE et la remote épitaxie des matériaux semi-conducteurs (3D) sur graphène nous permet de tirer les conclusions suivantes :

- La nucléation sur graphène est fortement réduite compte tenu de la faible énergie de surface de ce matériau et des autres matériaux 2D;
- Des approches augmentant l'énergie de surface du graphène sont nécessaires pour une bonne nucléation;
- Il n'y a pas de consensus sur le processus de nucléation sur le graphène;

- La QVdWE des III-V sur graphène n'est pas complètement établie, particulièrement le contrôle de la nucléation;
- La nucléation des matériaux 3D sur 2D est obtenue sans une bonne compréhension;
- Bien qu'un grand progrès ait été fait dans la compréhension des mécanismes gouvernants la remote épitaxie, le bon contrôle de la nucléation et de la croissance est encore nécessaire pour obtenir des structures parfaitement planaires et commercialisables avec cette technique;
- L'interaction entre la couche épitaxiale et le graphène reste encore à déterminer surtout à l'échelle atomique.

Toutes ces raisons montrent que la nucléation et la croissance de couches minces de bonne qualité sur le graphène restent encore des défis ouverts. Ainsi dans le chapitre 6 de cette thèse, nous proposons d'étudier en détail la nucléation et la croissance des matériaux III-V et IV sur le graphène par QVdWE. Afin de mieux comprendre et d'élucider les mécanismes de nucléation, nous avons effectué des croissances in situ de Ge et de GaAs sur du graphène suspendu à l'intérieur d'un microscope électronique à transmission par UHV-CVD. Ceci nous a permis de suivre en temps réel la croissance des nanostructures atome par atome. De cette observation nous avons pu non seulement déterminer les conditions pour germer sur le graphène, mais aussi d'élucider les mécanismes fondamentaux gouvernant la nucléation et la croissance des matériaux étudiés. À travers cette étude, nous avons pu observer expérimentalement des phénomènes comme le murissement d'Ostwald qui ont été prédits par la théorie depuis plusieurs décennies. Notamment, l'utilisation du graphène suspendu et la technique CVD sous ultravide ont favorisé la formation d'hétérostructures de type 3D/2D/3D permettant d'observer en direct les interactions interatomiques à distance. Ceci a mené à la découverte d'un nouveau phénomène dans ces hétérostructures de Ge/Gr/Ge compte tenu de la transparence électrique du graphène aux interactions des germes de Ge. En effet, nous avons observé une diffusion verticale des germes de Ge à travers la couche de graphène, qui jusqu'à-là était considéré complètement imperméable aux atomes et aux molécules. Ceci explique non seulement la RE, mais aussi complète la nature des interactions observées. Même si le Ge est un matériau non polaire et donc ne permettant pas la RE selon la littérature, nous avons observé que localement les interactions interatomiques produites par les germes de Ge à travers le graphène sont très intenses à tel point qu'on assiste à un échange vertical de matière.

3. Chapitre III : Techniques expérimentales

Dans ce chapitre nous allons brièvement aborder certaines techniques utilisées dans ce projet pour la synthèse et la caractérisation des matériaux. Pour la croissance, les techniques utilisées sont : l'épitaxie (CBE, MBE, hybride...) et le CVD (synthèse de graphène, croissance in situ). Les propriétés des matériaux ont été caractérisées par différentes méthodes telles que: la diffraction des rayons X, les microscopies (microscope électronique en transmission (TEM), microscope électronique à balayage (SEM), optique, microscope à force atomique (AFM)), l'effet Hall, la photoluminescence, la spectroscopie Raman, etc. Toutefois, ici, nous allons uniquement détailler les techniques spécifiques qui ont été utilisées. Parmi ces techniques nous allons parler du four utilisé pour la synthèse du graphène par CVD, le réacteur utilisé pour l'épitaxie hybride, la préparation des échantillons (transfert de graphène) et les supports pour la croissance in situ, et le TEM (Nanomax) utilisé pour la croissance in situ.

3.1. Dépôt du graphène par CVD

Dans cette thèse le graphène a été synthétisé sur des substrats de germanium par dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Le dépôt est obtenu à la suite d'une réaction entre le gaz précurseur d'hydrocarbure et la surface chauffée de l'échantillon. Le montage expérimental utilisé pour la synthèse de graphène est présenté dans la figure 3-1.



Figure 3-1 : photo du montage expérimental (four à tube Carbolite) utilisé pour la CVD.

La synthèse de graphène a été effectuée dans un four tubulaire de type Carbolite (fig. 3-1). Il est muni d'un tube de Quartz avec un diamètre externe de 5 cm et un diamètre interne de 4,8 cm. L'étanchéité du tube est assurée par des portes en acier inoxydable et des joints en silicone.

Le four possède une jauge de pression qui mesure la différence de pression entre l'intérieur du tube et le milieu environnant. Les flux des gaz sont contrôlés par des débitmètres et des valves adaptés pour chaque type de gaz. Le four est piloté par un contrôleur programmable. Bien qu'il n'y ait pas de MFCs automatiques, le setup tel qu'il est a permis d'obtenir des procédés contrôlables et reproductibles. D'ailleurs, plusieurs résultats obtenus avec ce montage ont fait l'objet de publications dans de prestigieuses revues telles que Small, Nanoscale, etc.

Les gaz utilisés pour le dépôt de graphène sont le méthane (CH_4), utilisé comme précurseur de carbone, l'argon (Ar) et l'hydrogène (H_2). L'Ar (5N) étant un gaz inerte, il est utilisé non seulement pour purger le tube, mais aussi à maintenir une légère surpression à l'intérieur du tube afin d'éviter une entrée d'air ambiant pendant le procédé. Le dihydrogène (4N5) est utilisé comme gaz porteur et pour préparer la surface du substrat lors du processus de dépôt.

La synthèse du graphène se fait comme suit :

- Découpe des échantillons de $1,5 \times 1,5 \text{ cm}^2$ à partir d'un wafer de 4 pouces (les wafers ont été achetés chez Umicore);
- Les échantillons sont ensuite nettoyés dans du HBr (ou HF) pour 1 min et rincés dans de l'eau désionisée pour 5 min afin d'éliminer les contaminants et l'oxyde natif de la surface;
- Les échantillons sont immédiatement chargés dans le four et un flux d'Ar (environ 800 sccm) et d'hydrogène (100 sccm) est envoyé dans le tube;
- Le four est ensuite chauffé à la température de dépôt (910°C) à l'aide des rampes de $25^\circ\text{C}/\text{min}$. Pour se rassurer de la précision de la température du four, un thermocouple collé sur l'échantillon a été utilisé pour calibrer la température réelle de l'échantillon;
- Une fois que la température de dépôt est atteinte, un flux de 2-5,3 sccm de CH_4 est introduit dans le tube pour une durée de 60 à 100 min afin de déposer le graphène;
- Après le dépôt le flux de CH_4 est coupé et le four est refroidi sous le flux d'Ar et d'hydrogène;
- Enfin les échantillons sont déchargés une fois que la température baisse en bas de 200°C .

Ainsi les paramètres les plus importants à contrôler lors de la synthèse du graphène sont : la température, le ratio des flux $\text{CH}_4:\text{H}_2$, la durée de dépôt et la pression dans le tube. Ces

paramètres ont été étudiés en détail pour déterminer les conditions optimales pour la synthèse de graphène. L'optimisation de ces paramètres est présentée dans le chapitre 4.

3.2. Épitaxie (Approche hybride)

Les matériaux semi-conducteurs III-V ont été crus dans un réacteur modifié de type CBE *VG Semicon VG90H* qui était initialement dédié à l'épitaxie à faisceaux chimiques (CBE). Une photo du montage expérimental du réacteur est présentée dans la figure 3-2. La technique d'épitaxie hybride utilise des précurseurs des éléments III mixtes (organométalliques et sources solides). Ainsi, en plus des précurseurs gazeux (organométalliques) déjà présents sur le bâti, des sources solides (K-cell) ont été installées. La dynamique de croissance de l'approche hybride combine celles de la MBE et de la CBE. Compte tenu de l'ultravide (régime moléculaire), les précurseurs ne réagissent que sur le substrat chauffé pour la formation de la couche épitaxiale. Le flux du précurseur solide arrive directement au substrat sous forme atomique alors que la décomposition pyrolytique de l'organométallique se fait sur le substrat pour produire les éléments du matériau à croître. L'injection des gaz est effectuée à l'aide d'un injecteur à basse température (50 °C) pour les sources de groupe III (organométalliques) et d'un injecteur à haute température (craqueur à 950 °C) pour les sources de groupe V (hydrures).

Le réacteur est équipé d'un cryopanel qui est refroidi à l'azote liquide et le système est pompé à l'aide d'une pompe turbo (2500 l/s) permettant d'avoir une pression de base de 1×10^{-7} Torr. Cette pression est de 1×10^{-4} Torr lors de la croissance. La chambre de croissance est également équipée d'un système de diffraction des électrons à haute énergie (RHEED) et d'un spectromètre de masse. Le RHEED permet d'observer l'état de la surface ainsi que les reconstructions avant et pendant la croissance. Le spectromètre de masse (RGA) quant à lui permet de déterminer les espèces présentes dans le réacteur et d'étudier des réactions telles que la décomposition des précurseurs et le craquage des hydrures. La température de croissance est mesurée à l'aide d'un thermocouple situé à proximité de l'échantillon couplé à un système de spectroscopie d'absorption de bande interdite (ABES).

Les précurseurs des groupes III utilisés lors de la croissance hybride sont : TriMethylIndium (TMIn) pour l'indium, TriEthylGallium (TEGa) pour le Gallium, Kcell d'Al et d'In. Pour le groupe V, on utilise de l'arsine (AsH_3) à haute pureté (6N5) thermiquement craquée. Pour le bon fonctionnement des sources solides, les températures de standby, de précroissance et de

croissance de la Kcell d'Al sont respectivement 760 °C, 900 °C et 1050 °C alors que celles de la Kcell d'In sont 256 °C, 560 °C et 865 °C.

Comme montré dans le chapitre 2, les paramètres cruciaux à contrôler lors de la croissance épitaxiale sont la température de croissance et les flux des précurseurs (ratio V/III). En effet, la température du substrat fournit l'énergie nécessaire pour la décomposition pyrolytique des précurseurs organométalliques et pour toutes les autres réactions ayant lieu lors de la croissance cristalline. Les flux des précurseurs déterminent aussi le taux de croissance et contrôlent les propriétés des couches épitaxiales. L'optimisation de ces paramètres ainsi que l'étude détaillée de la croissance hybride sont présentées dans le chapitre 5.

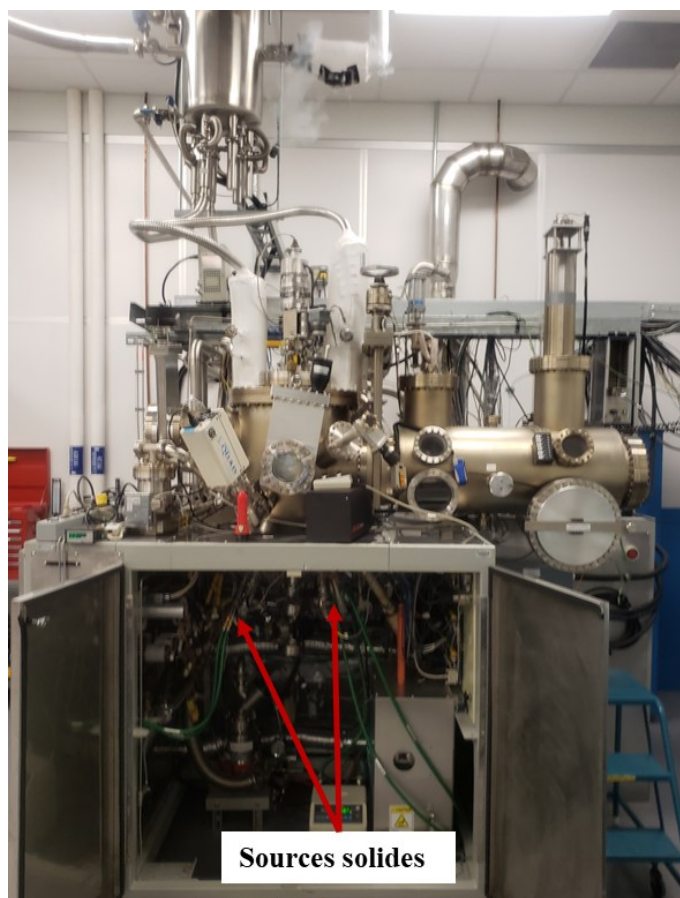


Figure 3-2 : Réacteur d'épitaxie utilisé pour la mise en œuvre de la croissance hybride.

3.3. Préparation des échantillons pour la croissance in situ

Pour les croissances à l'intérieur du TEM, des couches de graphène ont été transférées (1ML, 2ML et 3ML) sur des membranes chauffantes appelées E-chips. Beaucoup d'efforts ont été mis

dans cette partie afin d'obtenir des couches suspendues de graphène de bonne qualité sur les puces. En effet, la qualité des couches de graphène est cruciale pour la nucléation et la croissance in situ. Donc, dans cette section on va présenter les caractéristiques des E-chips et du processus de transfert de graphène sur celles-ci.

3.3.1. Membranes chauffantes (E-Chips)

Les E-chips sont des membranes chauffantes utilisées pour les expériences in situ dans les microscopes électroniques. Elles remplacent les grilles TEM traditionnelles. Ces membranes sont fournies par la compagnie PROTOCHIPS.

Une puce E-chip à fusion, avec des dimensions de 4 mm x 4,65 mm et une épaisseur de 300 μm , est formée par une partie centrale en céramique de 500 nm d'épaisseur soutenue par un substrat de silicium. Cette fenêtre centrale d'une largeur de 300 μm représente la partie chauffante. Au centre de la membrane, nous avons 9 trous de 8 μm de diamètre qui sont disposés en rangées 3x3. Les trous sont séparés de 12 μm les uns aux autres. Ces trous fournissent une zone de transparence au faisceau électronique du TEM (voir figure 3-2).

Le chauffage de la membrane centrale est assuré par effet Joule par le passage d'un courant à travers cette membrane via les amenées de courant (les contacts en or). Les trous de certains E-chips sont recouverts soit par une fine couche de carbone (18 nm) ou une couche de SiN de 40 nm d'épaisseur. Mais dans nos expériences, les trous étaient complètement vides sans aucune couche par-dessus. Généralement, une bonne puce non cassée ni court-circuitée a une résistance allant de 4 à 10 k Ω . Des résistances supérieures à 15 k Ω montrent que la membrane centrale est cassée et des valeurs inférieures à 3 k Ω indiquent qu'il y a un court-circuit. Toutes les calibrations thermiques ont été faites avec les bonnes valeurs de résistances. Ainsi, avoir la bonne résistance lors des expériences est très importante car le chauffage se fait par effet Joule et donc toute modification de celle-ci engendrera un drift au niveau de la température réelle du E-chip. Pour cette raison, les résistances des E-chips doivent être vérifiées avant et après chaque manipulation afin de se rassurer de leur état.

Les dimensions de la puce et sa fragilité rendent sa manipulation et le processus de transfert des couches de graphène très complexe.

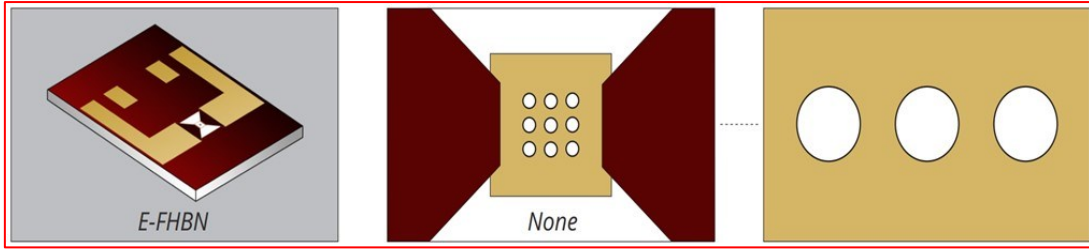


Figure 3-3 : Schéma illustratif d'une puce E-chip montrant les trous de la partie chauffante.

3.3.2. Dépôt d'un isolant sur les E-chips

Avant le processus de transfert des couches de graphène, nous avons procédé au dépôt d'un isolant sur la surface des E-chips. Ceci avait pour objectif de minimiser les risques de court-circuiter les puces après le transfert des couches de graphène, car ces dernières sont des très bonnes conductrices électriques. En effet, pour éviter un court-circuit, les couches de graphène ne doivent pas recouvrir les contacts de la puce et doivent uniquement être déposées sur la membrane centrale. Mais, compte tenu de la dimension de cette partie centrale (environ $300\mu\text{m}$), déposer le graphène sans recouvrir les contacts reste très complexe, voire même impossible, du moins manuellement. De ce fait, les E-chips étaient toujours court-circuités (des résistances de quelques Ohms) après le transfert du graphène.

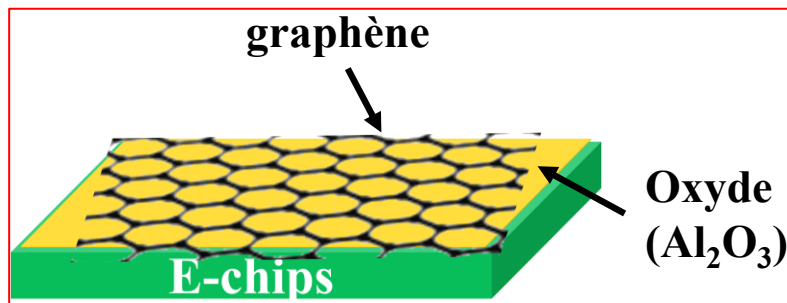


Figure 3-4 : schéma d'une E-chips après le dépôt de l'oxyde et le transfert de graphène.

Pour pallier cette problématique, nous avons eu recours au dépôt de quelques monocouches (10 nm) d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) sur les puces avant le transfert. Le dépôt a été effectué par la technique ALD (dépôt en couches minces atomiques). Le dépôt a été effectué à $250\text{ }^\circ\text{C}$ en utilisant le TriMethylAluminium (TMA) et l'eau comme précurseurs pendant une durée de 1h sous une pression de 10^{-1} Torr. Cette étape a été faite par demande de service. Dans cette configuration les couches de graphène ne seront pas en contact direct avec les contacts de la puce et donc il n'y aura pas, à priori, de court-circuit (voir figure 3-3). Mais, même avec la

présence de cette couche isolante, lors du transfert, il faut veiller à ce que les couches de graphène ne recouvrent pas entièrement les contacts, car l'oxyde pourrait être discontinu sur certains endroits de la surface. Notons que le dépôt de l'oxyde n'influence ni la résistance de la puce, ni le transfert ou les croissances in situ. Ceci était attendu, car les trous de la puce restent ouverts et ne sont pas totalement recouverts par la couche d'oxyde.

3.3.3. Transfert du graphène sur les E-chips

Après le dépôt de la couche d'oxyde, nous avons procédé au transfert des couches de graphène sur les E-chips. Nous avons préparé des échantillons avec une monocouche (1ML), deux monocouches (2ML) et trois monocouches (3ML). Rappelons que lors de ce processus de transfert la qualité du graphène suspendu est cruciale pour les expériences in situ, car toute contamination ou défaut dans les couches suspendues empêche une bonne observation du processus de nucléation. Ainsi, afin d'éviter la contamination de métaux pendant la gravure du substrat, nous avons utilisé du graphène de bonne qualité pré-transféré sur un polymère. Ces échantillons ont été achetés chez Graphenea. Nous avons une fine couche de PMMA déposée sur le graphène et le tout est déposé sur un polymère. L'ensemble PMMA/Gr est lié au polymère que par des liaisons faibles qui sont facilement cassables. Dans ce procédé, il n'y a donc pas de gravure chimique des métaux. Le schéma illustrant la structure d'un échantillon est présenté dans la figure 3-4b.

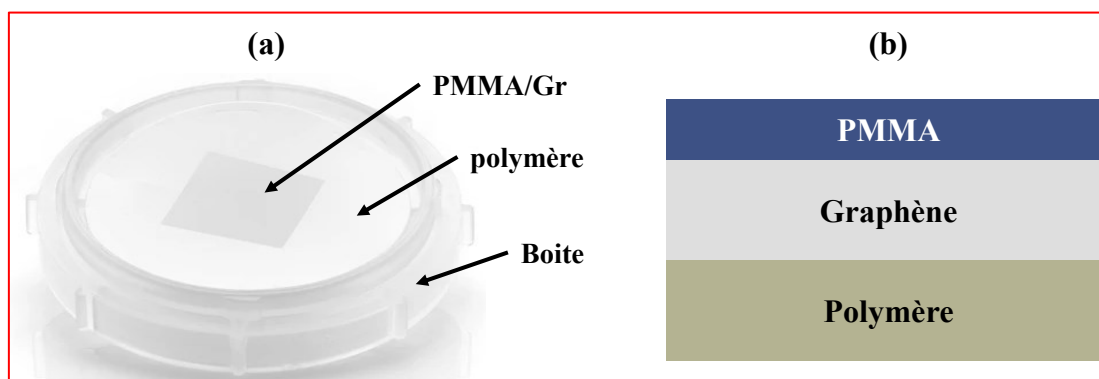


Figure 3-5 : Échantillon de graphène à transférer : (a) photo, (b) structure.

Le processus de transfert du graphène se fait en trois étapes principales : le détachement de l'ensemble PMMA/Gr du polymère, le transfert du PMMA/Gr vers le nouveau substrat hôte et l'élimination de la fine couche de PMMA. Ces étapes sont présentées dans la figure 3-5a. Chacune de ces étapes est cruciale pour obtenir une bonne qualité de graphène après le transfert.

a. Détachement du polymère

Dans cette 1^{re} étape, nous détachons le polymère du reste de la couche PMMA/Gr. Le détachement se fait uniquement avec de l'eau désionisée. Le processus est illustré dans la figure 3-5b. Avec des pinces en plastique, mettre délicatement l'échantillon (PMMA/Gr/Polymère) dans l'eau désionisée avec un angle bien défini. Le mouvement ne doit pas être brusque, au risque de déchirer le film de graphène. Ensuite, on immerge progressivement l'échantillon jusqu'à ce que le film de PMMA/Gr soit détaché du polymère. Une fois que le film de PMMA/Gr flotte sur l'eau, on retire le polymère hors de l'eau. Pour faciliter le détachement et diminuer le risque d'endommager le graphène, il est plus judicieux de mouiller uniformément l'échantillon avec une petite pipette avant de le mettre dans le bécher d'eau désionisée. Ceci est fortement recommandé lorsque les échantillons ont été stockés longtemps avant le transfert.

b. Report du film PMMA/Gr sur le nouveau substrat

Après le détachement du polymère, le film PMMA/Gr flotte sur l'eau. Cette étape consiste de récupérer le film flottant avec le nouveau substrat. Pour se faire, introduire le substrat hôte dans l'eau désionisée et puis essayer de pêcher le film flottant. Quelques fois, cette manœuvre peut être assez complexe compte tenu du caractère hydrophobe du PMMA et surtout si la surface du substrat hôte est aussi hydrophobe. Dans ce cas, le film va toujours s'éloigner du substrat. Pour résoudre ce problème, il faut rendre la surface du nouveau substrat hydrophile avant d'effectuer le transfert. Dans nos expériences, nous avons passé tous les substrats (E-chips) dans un plasma oxygène pour au moins 5 minutes. Cependant, si le substrat est trop hydrophile, l'eau reste très longtemps à l'interface entre PMMA/Gr et le substrat, et cela peut quelques fois endommager le film de graphène.

Le film de PMMA/Gr se lie au substrat par des liaisons de type Van der Waals. Après le report, on laisse l'échantillon sécher à l'air ambiant (salle blanche) pour au moins 30 minutes. Il faut toujours se rassurer que l'eau à l'interface ait complètement séché avant de passer à l'étape suivante. Ensuite, l'échantillon est recuit sur une plaque chauffante à 150°C pendant 1h afin d'évaporer tout reste d'eau. Finalement, avant d'enlever le PMMA, on entrepose l'échantillon sous vide pendant au moins 24h afin d'éviter le détachement de la couche graphène du substrat.

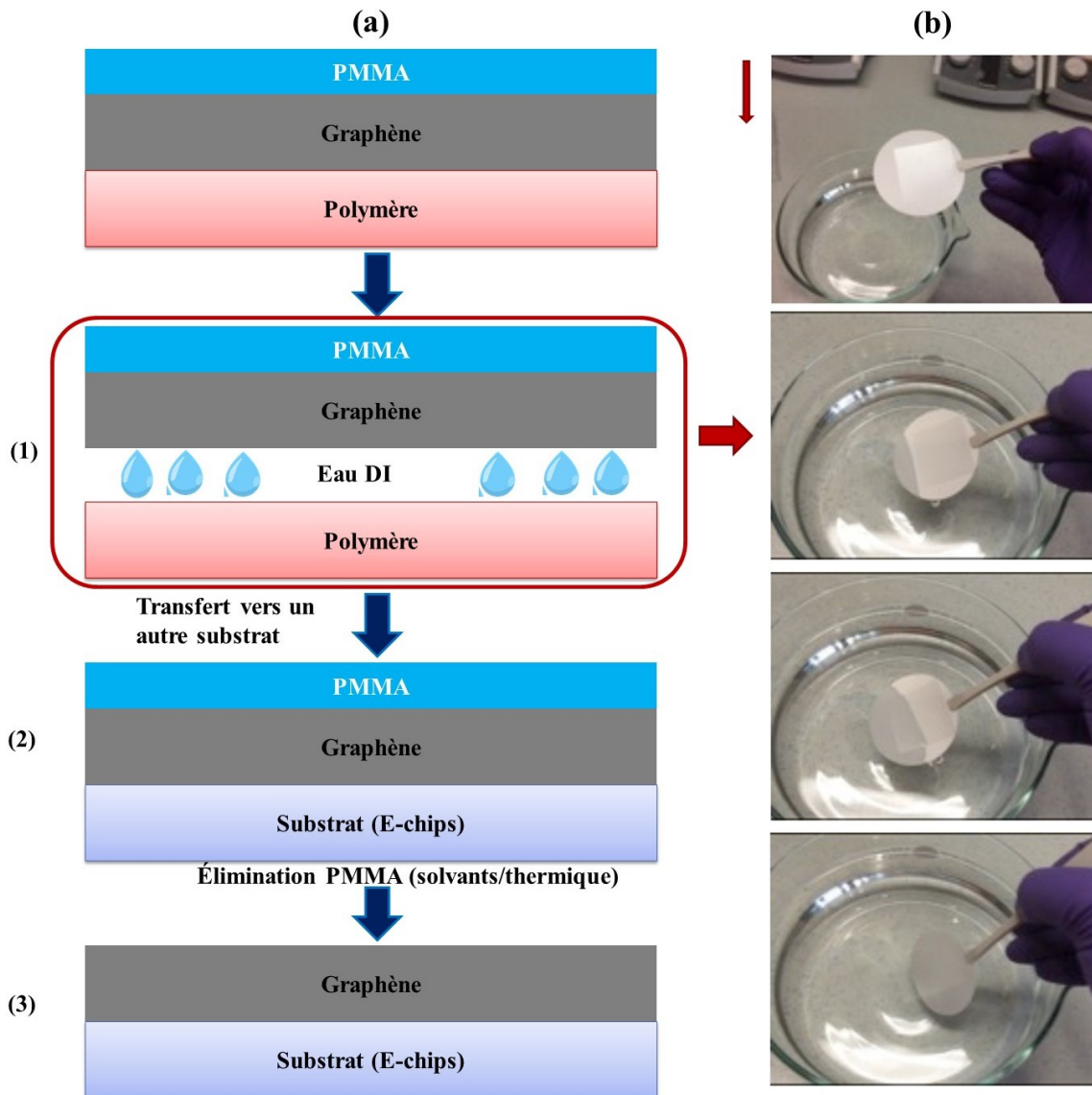


Figure 3-6 : (a) différentes étapes du transfert du graphène: (1) détachement du film PMMA/Gr du polymère, (2) report du film PMMA/Gr vers un autre substrat, (3) dissolution du PMMA. (b) le processus pour exécuter l'étape (1).

a. Élimination du PMMA

Après les deux étapes précédentes, on procède maintenant à la dissolution de la couche de PMMA. Cette étape est la plus délicate par rapport aux deux premières étapes. Donc, beaucoup de temps a été consacré à cette étape. Pour un substrat standard (bulk), généralement on utilise deux méthodes pour enlever le PMMA : les solvants et le recuit thermique.

- **Solvants** : on plonge l'échantillon PMMA/Gr/substrat dans une solution chaude d'acétone (50°C) pour 1h, ensuite on le rince dans de l'alcool isopropylique (IPA) pour 1h encore et on sèche l'échantillon avec de l'azote gazeux (N₂).
- **Traitement thermique** : dans ce cas, on place l'échantillon dans un four et on le recuit à 450°C sous atmosphère inerte pour une durée de 2h.

Ces deux méthodes fonctionnent bien sur un substrat plein sans trous, mais présentent beaucoup d'inconvénients dans le cas des grilles TEM et des E-chips (avec des trous). Plonger le E-chip dans un solvant résulte à l'éclatement des couches suspendues de graphène. Ceci est dû en grande partie à la tension de surface de l'acétone (25 mN/m à 20°C) et à la force de capillarité du liquide sur la fine couche de graphène.

Le traitement thermique n'a pas bien fonctionné également à cause de la différence des coefficients d'expansions thermiques entre les couches de graphène et le substrat (E-chips). Ceci résulte à l'éclatement des couches suspendues. En plus, le recuit du PMMA à 450°C dans un environnement inerte engendre la formation de carbone amorphe sur la surface du graphène. Cette phase amorphe est très nocive pour la croissance épitaxiale. Toutefois, le traitement thermique donne un meilleur rendement de couches suspendues que le traitement standard à l'acétone.

Pour surmonter ces obstacles, nous avons développé une méthode alternative appelée la technique aux lingettes. Cette technique est une modification de la méthode aux solvants. Elle consiste à l'utilisation simultanée d'acétone chauffée (21,6 mN/m à 50°C) et des lingettes de salles blanches. Au lieu de submerger entièrement l'échantillon, les lingettes sont utilisées comme support diminuant la force de capillarité et la poussée d'Archimède. Pour se faire, les lingettes sont posées sur la surface du solvant de telle sorte qu'elles soient complètement mouillées. Ensuite, l'échantillon est posé sur la lingette imbibée de solvant. Ainsi, dans cette technique, le solvant passe uniquement sur la surface de l'échantillon sans pour autant le submerger entièrement. Compte tenu de la volatilité de l'acétone surtout à 50°C, il faut toujours veiller à ce que la surface de l'échantillon soit mouillée tout au long du processus. Après 5 min de nettoyage, l'acétone est remplacée progressivement par l'alcool isopropylique, qui a une tension de surface inférieure à celle de l'acétone. Finalement, l'échantillon est séché à l'air ambiant. Cette méthode donne un meilleur rendement de couches suspendues par rapport aux

deux méthodes standards précédemment mentionnées. La figure 3-6 présente les échantillons avec les deux méthodes de dissolution du PMMA et le spectre Raman des couches suspendues de graphène.

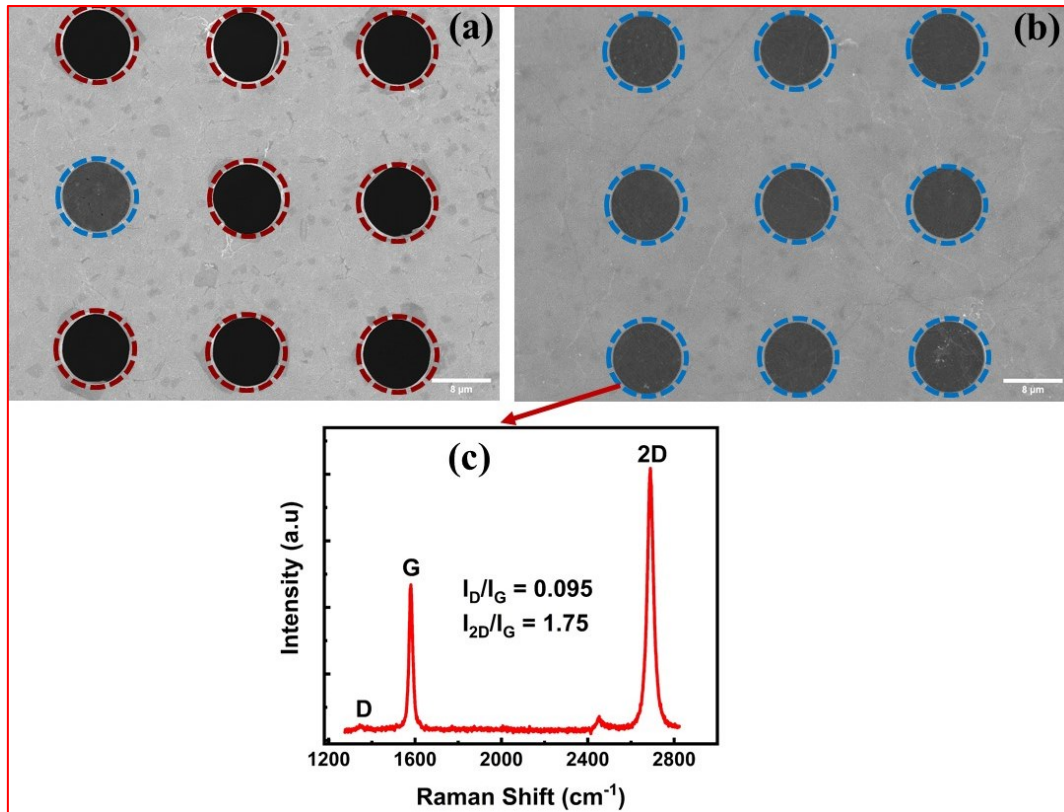


Figure 3-7 : Images SEM des E-chips après le transfert de graphène par différentes techniques : (a) nettoyage standard avec l'acétone montrant que la plupart des couches de graphène ont éclaté (b) nettoyage avec la technique aux lingettes (fait maison) montrant les trous couverts par du graphène suspendu. (c) spectre Raman du graphène suspendu. Les cercles rouges montrent des trous vides sans graphène suspendu et les bleus des trous avec des couches suspendues.

3.4. Croissance in situ

Les croissances in situ sur graphène suspendu ont été effectuées à l'intérieur d'un TEM (Nanomax) qui se trouve à l'école polytechnique (Palaiseau). Ces expériences s'inscrivent dans le cadre d'une collaboration de recherche portant sur les croissances in situ des matériaux semi-conducteurs sur des couches de graphène. Cette collaboration a été initiée entre le laboratoire nanotechnologies et nanosystèmes (LN2)-UMI-3463 de l'institut interdisciplinaire d'innovation technologique (3IT-université de Sherbrooke) et le centre de nanosciences et de nanotechnologies (C2N)-UMR9001 de l'université de Paris-Saclay. La préparation des

échantillons (la synthèse et le transfert des couches de graphène sur les membranes chauffantes E-chips) a été effectuée au LN2, et la croissance in situ au C2N. Dans cette partie on va donc parler brièvement des caractéristiques du TEM et de son fonctionnement. Ensuite, nous allons présenter le setup expérimental du Nanomax qui a été utilisé pour nos expériences.

3.4.1. Microscope électronique en transmission (TEM)

Le TEM est une méthode de caractérisation permettant d'observer des petites structures avec une très haute résolution. De nos jours, le TEM est l'une des techniques les plus utilisées pour caractériser les matériaux. Ceci est dû à cause de la meilleure résolution spatiale, mais aussi à toutes les informations (structurale, chimique, électrique et magnétique) que nous pouvons en tirer. La caractérisation par TEM est applicable pour la plupart des couches épitaxiales de semi-conducteurs, à condition qu'elles soient suffisamment minces pour transmettre les électrons. Le faisceau électronique utilisé dans les TEM conventionnelles a des énergies de 80-300 keV, alors que dans les TEM à haute tension, cette énergie peut atteindre 1 MeV. Pour une observation TEM, l'échantillon doit être aminci à une épaisseur inférieure à 100 nm. Cette épaisseur dépend de l'énergie du faisceau électronique utilisé et de la nature des matériaux étudiés (nanostructures, cristaux massifs, couches minces, carbone ou semi-conducteur, etc.).

Les électrons dans un TEM se comportent comme des ondes selon la théorie de « De Broglie » [34] définie par l'équation suivante (en ignorant les effets relativistes) :

$$\lambda = \frac{h}{(2mE)^{0,5}}, \quad (3-1)$$

Où h est la constante de Planck, m la masse des électrons et E est l'énergie des électrons. De l'équation (3-1), on voit que l'augmentation de la tension d'accélération des électrons occasionne une diminution de leur longueur d'onde. Avec le critère de Rayleigh (la résolution $\delta \sim \lambda$), on pourrait s'attendre à ce que la résolution spatiale soit améliorée avec l'augmentation de la tension d'accélération des électrons. Toutefois, dans le TEM, la résolution est fortement limitée par les aberrations des lentilles électromagnétiques du système [34], [120] et non pas par la tension d'accélération. Ces aberrations combinées avec les instabilités mécaniques (dérive mécanique de l'échantillon ou du porte-échantillon) et électriques (dérive du courant lors du chauffage par effet joule) limitent généralement la résolution du TEM à 2 Å. Les lentilles électroniques souffrent de deux types d'aberrations à savoir : les aberrations

chromatiques et sphériques. Pour limiter ces aberrations, on utilise des correcteurs d'aberrations permettant d'atteindre une résolution limite aussi faible que 0.5 Å à 300 keV. Certains TEM de nouvelles générations sont équipés de ces correcteurs. Par exemple, c'est le cas du Nanomax qui est muni d'un correcteur d'aberrations lui permettant d'atteindre une résolution de 1 Å.

La figure 3-7 présente le schéma de fonctionnement d'un TEM. Les électrons à haute énergie collimatés par les lentilles condenseurs frappent l'échantillon et passent à travers. L'échantillon cristallin diffuse les électrons dans des directions spécifiques selon la loi de Bragg de la diffraction. Les lentilles focalisent ces faisceaux diffractés sur le plan focal.

En mode de diffraction, la première lentille intermédiaire capture le cliché de diffraction. Ensuite la combinaison des lentilles intermédiaires et de projection amplifie et projette le cliché de diffraction. Ce cliché est formé par des rangées de taches, correspondant chacune à un vecteur de diffraction \mathbf{g} . Le mode de diffraction permet d'indexer les faisceaux et facilite la sélection des tâches de diffraction participant à la formation de l'image.

En mode d'imagerie, la lentille intermédiaire est ciblée sur l'image inversée de l'échantillon qui est formée par la lentille objective. Cette image est ensuite agrandie et projetée sur l'écran. L'aperture sur le plan arrière de la lentille objective permet de sélectionner un seul faisceau diffracté pour former l'image. Une image en « champ clair » est obtenue lorsque le faisceau directement transmis est sélectionné alors que pour les faisceaux diffractés l'image résultante est en « champ sombre ». Un cristal parfait homogène donne une image avec des intensités uniformes. Les contrastes dans l'image résultent le plus souvent de la différence d'épaisseur, du changement d'orientation du cristal, de la variation de composition, des vides, des inclusions et des déformations.

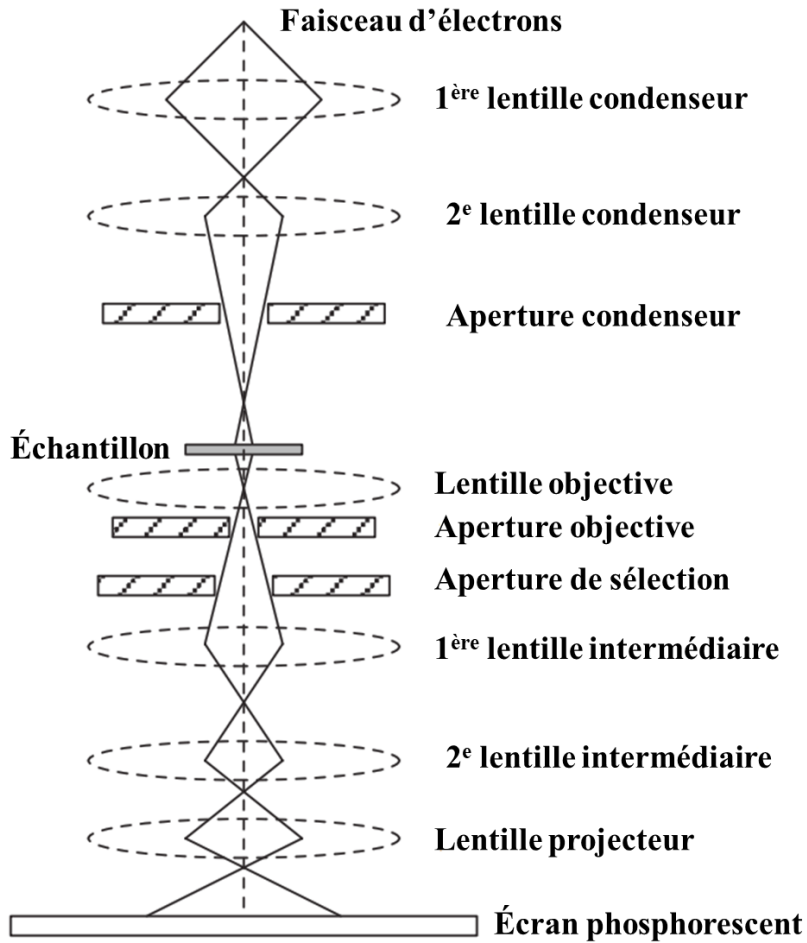


Figure 3-8 : Schéma de fonctionnement d'un TEM. Adapté à partir de [34].

3.4.2. Setup expérimental du Nanomax

Nanomax est un prototype de dernière génération de TEM basé sur le « Titan 60-300 ETEM » à ultra-haute résolution (correcteur d'aberrations géométriques), dédié à la croissance épitaxiale in situ (figure 3-8b). Compte tenu de sa conception unique, des faisceaux de matière, radicaux gazeux ou jets moléculaires sont injectés directement sur l'échantillon. Cet équipement se trouve à l'école polytechnique de Palaiseau et fait partie des trois piliers du projet TEMPOS qui a pour ambition de créer un pôle de microscopie électronique de rang mondial sur le plateau de Saclay. Le setup expérimental complet du Nanomax est présenté dans la figure 3-8.

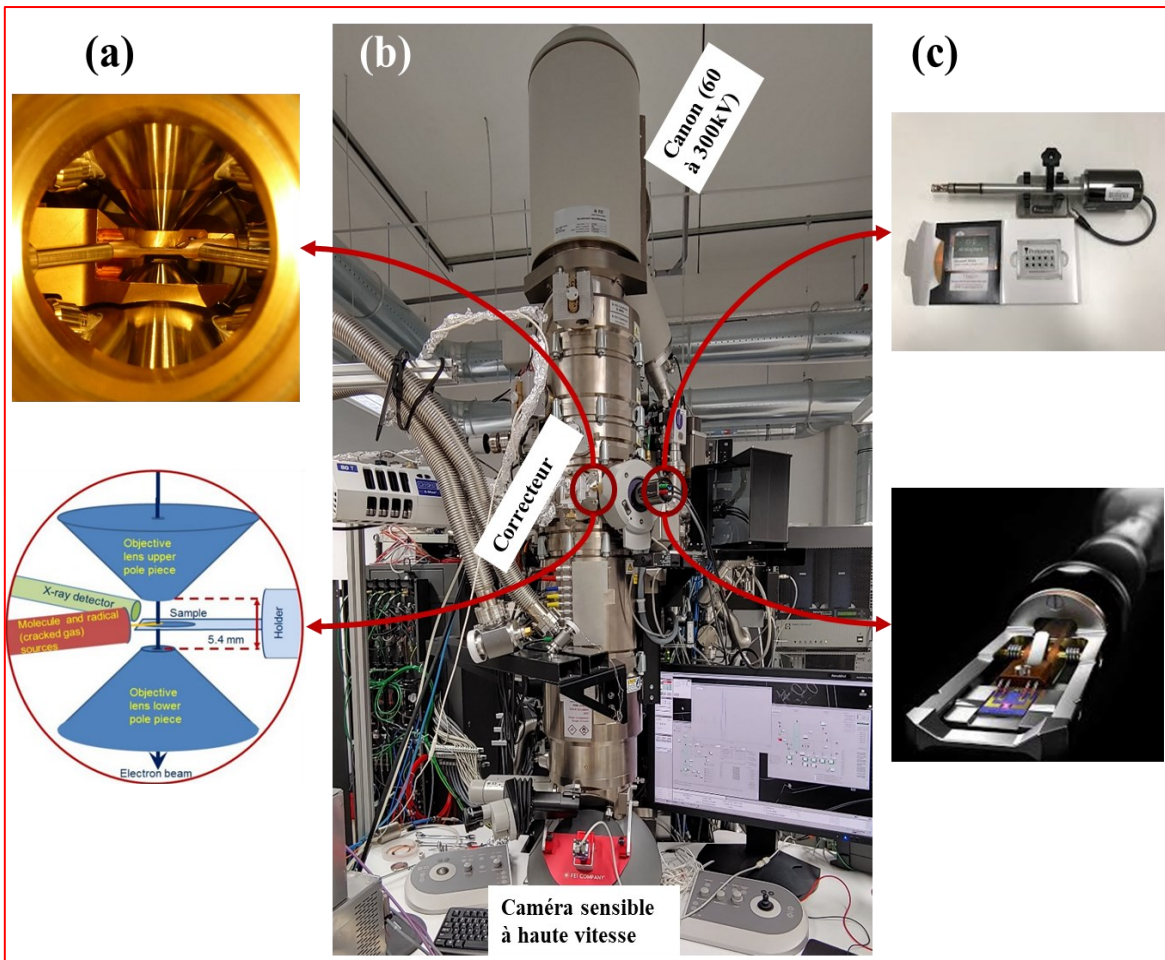


Figure 3-9 : Setup expérimental du Nanomax : (a) Intérieur du microscope et disposition du porte-échantillon (b) photo du Nanomax, (c) porte échantillon spécifique des E-chips [121].

L'originalité du Nanomax est la possibilité d'envoyer la matière atome par atome sur l'échantillon. Ceci fait du Nanomax unique dans son genre. Différentes sources peuvent être utilisées dans cette machine :

- Sources de faisceaux moléculaires , qui permettent de faire de l'épitaxie in situ par jets moléculaires (MBE);
- Sources de radicaux gazeux, qui permettent de faire du dépôt chimique in situ en phase vapeur (assisté et standard).

Le but principal de Nanomax est d'observer la croissance et de caractériser de nanostructures (semi-conducteurs III-V et IV, matériaux 2D) en temps réel et à l'échelle atomique. L'objectif est de comprendre avec précision, à l'échelle atomique, les mécanismes

fondamentaux gouvernant la nucléation et la croissance des nanostructures et qui ne peuvent pas être observés à travers les caractérisations ex situ . Cette compréhension est essentielle pour appréhender la croissance des nanostructures en observant leur structure cristalline, leur géométrie, leur composition chimique. Ceci permettra par la suite la compréhension de leurs propriétés électroniques et optiques.

Le microscope est équipé d'un canon à effet de champ et d'un correcteur des aberrations sphériques de la lentille objective (correcteur d'image). Les caractéristiques techniques de la machine sont :

- Microscope modifié de type FEI Titan;
- Caractéristique spéciale : présences de ports particuliers au niveau de la chambre objective du microscope pour des sources de matériaux;
- Environnement : 8×10^{-8} mbar à 3 mbar;
- 1 Å de résolution sur toute la gamme de pression grâce au correcteur d'aberrations géométriques sur l'image;
- Tensions du faisceau : 60 kV, 80kV, 300 kV.

D'une manière générale la croissance in situ a les objectifs suivants :

- Accéder à une caractérisation en temps réel de la morphologie, la composition chimique, la structure cristalline, etc.;
- Évaluer l'influence des paramètres de croissance;
- Explorer les modes de croissance;
- Établir des modèles de croissance cristalline, grâce à l'obtention de grandeurs physiques inconnues (potentiels chimiques, énergies de surfaces et d'interfaces);
- Comprendre les mécanismes de condensation dans la phase solide dans les systèmes de dimensions réduites (nanostructures et nanosystèmes).

Les E-chips ont besoin d'un porte-échantillon spécial permettant d'obtenir une haute stabilité thermique ($<0,1$ °C/min) et un faible déplacement de l'échantillon. Tout comme les E-chips, le porte échantillon de Nanomax a été fabriqué par Protochips Inc. [121]. Le porte échantillon et la vue interne du microscope montrant sa disposition à l'intérieur sont présentés dans la figure 3-8c. Ce type de porte-échantillon permet d'avoir un chauffage par effet Joule qui

est uniforme et stable, un faible drift avec les connexions électriques. Il est directement contrôlé par un logiciel fourni par le fabricant, permettant également de chauffer l'échantillon à partir de l'interface de l'ordinateur. À partir de ce dernier, chaque E-chip est chauffé avec son fichier de calibration qui permet d'appliquer le bon courant afin d'avoir la température exacte.

Pour nos expériences in situ nous avons utilisé des tensions d'accélération de 80 kV et 300 kV. Les croissances de Ge sur graphène suspendu ont été faites par UHV-CVD en utilisant une source de digermane (Ge_2H_6) diluée en H_2 (10% en volume). Le Ge_2H_6 est stocké dans un cylindre sous une pression de 5 bars et le flux est contrôlé par un régulateur de débit massique (MFC) qui est configurable en pleine échelle de 10 à 30 sccm (équivalent N_2). Les gaz précurseurs sont injectés dans la colonne par un injecteur relié au microscope à proximité de la pièce polaire. Pendant les croissances, la pression près de cette pièce polaire a été mesurée par une jauge de pression Pirani. Un autre système de pompage vibratoire compensé fait maison est également monté sur la colonne. Ce système est basé sur 2 soufflets identiques de chaque côté de la pompe turbo supplémentaire (80l/s). Nous pouvons ainsi augmenter le pompage et régler la pression de la colonne (en fixant le taux de rotation) pour un flux de précurseur donné. Les croissances de GaAs ont été faites par MBE avec des sources solides fabriquées sur mesure. Ces sources sont fortement collimatées de telle sorte que le flux du matériau évaporé soit uniquement déposé sur l'échantillon.

4. Chapitre IV ARTICLE : Traitement de la surface de Ge et synthèse de monocouches de Graphène de haute qualité

4.1. Avant-propos

Auteurs et affiliations :

Thierno Mamoudou Diallo : Étudiant au doctorat en génie électrique à l'université de Sherbrooke, Laboratoire Nanotechnologies Nanosystèmes (LN2) - CNRS UMI-3463 Institut Interdisciplinaire d'Innovation Technologique (3IT), Université de Sherbrooke, 3000 Boulevard Université, Sherbrooke, J1K OA5 Québec, Canada;

Mohammad Reza Aziziyan, Roxana Arvinte: Stagiaires postdoctoraux à l'université de Sherbrooke, Laboratoire Nanotechnologies Nanosystèmes (LN2) - CNRS UMI-3463 Institut Interdisciplinaire d'Innovation Technologique (3IT), Université de Sherbrooke, 3000 Boulevard Université, Sherbrooke, J1K OA5 Québec, Canada;

Richard Arès, Simon Fafard, Abderraouf Boucherif : Professeurs à la faculté de génie de l'université de Sherbrooke, Laboratoire Nanotechnologies Nanosystèmes (LN2) - CNRS UMI-3463 Institut Interdisciplinaire d'Innovation Technologique (3IT), Université de Sherbrooke, 3000 Boulevard Université, Sherbrooke, J1K OA5 Québec, Canada.

État de l'acceptation : Accepté

Date d'acceptation : 08 décembre 2020

Revue : Carbon

Référence : [122]

Titre français : Croissance CVD de graphène de haute qualité sur Ge (100) par l'annihilation de défauts thermiques en forme de creux.

Contribution au document : Cet article contribue à la thèse en développant le procédé de synthèse par CVD des couches graphène de haute qualité sur substrat de Ge. Ces couches de graphène vont servir de substrats pour l'épitaxie Van der Waals des matériaux III-V et IV. Dans ce papier, nous avons montré que la qualité de la surface du substrat est cruciale pour le dépôt des couches de bonne qualité. Ainsi, nous avons mis au point un traitement de surface efficace

permettant de synthétiser des couches de graphène de haute qualité. Les conditions optimales de dépôt de graphène sur Ge (100) ont été déterminées en effectuant des optimisations de la température et du temps de dépôt, ainsi que du ratio $\text{CH}_4 : \text{H}_2$.

Résumé français :

L'état de surface du germanium (Ge) est crucial pour la synthèse de graphène de haute qualité par CVD. Dans ce travail, nous avons étudié les principales causes responsables de la formation de défauts semblables à des creux sur les surfaces de Ge (100) et (111), leur élimination et leur effet sur la qualité du graphène déposé. Nos données expérimentales montrent clairement l'évidence de la formation de défauts en forme de creux sur les surfaces de Ge pendant des recuits thermiques à une température $T \geq 800^\circ\text{C}$. Nous avons démontré que les creux sont dus à l'évaporation préférentielle des sous-oxydes de Ge résiduels, et que leur élimination complète résulterait à une surface sans défauts. L'élimination de l'oxyde sur les surfaces traitées aux HF, HCl et HBr a été étudiée à l'aide de la spectroscopie de photoémission aux rayons X (XPS). Les résultats confirment que, contrairement aux HF et HCl, le HBr élimine efficacement le GeO_2 et les sous-oxydes de Ge, résultant donc à des surfaces sans creux, qui favorisent la synthèse de graphène de haute qualité. Par conséquent, nous avons démontré que l'élimination effective des sous-oxydes de Ge permet la croissance de monocouches de graphène avec une excellente qualité ($I_D/I_G \sim 0,2$) comme le confirment les mesures de spectroscopie Raman. Les données expérimentales fournissent des preuves évidentes du rôle crucial que les sous-oxydes de Ge jouent lors de la formation des défauts thermiques. Ces défauts sont semblables à des creux et ils contrôlent la qualité du graphène. Nos résultats ont établi les bases pour le traitement efficace des substrats de Ge et la synthèse de films de graphène de haute qualité pour des applications avancées.

CVD growth of high-quality graphene over Ge (100) by annihilation of thermal pits

*Thierno Mamoudou Diallo^{1, 2, *}, Mohammad Reza Aziziyan^{1, 2}, Roxana Arvinte^{1, 2}, Richard Arès^{1, 2}, Simon Fafard^{1, 2}, Abderraouf Boucherif^{1, 2, *}*

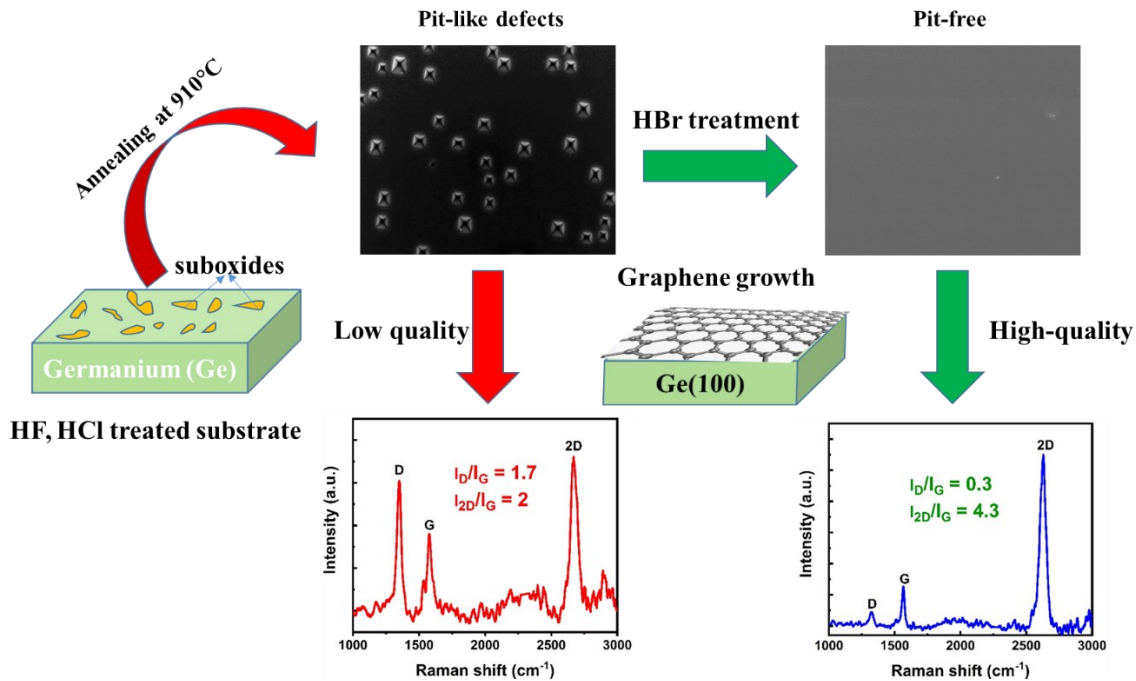
¹Institut Interdisciplinaire d'Innovation Technologique (3IT), Université de Sherbrooke, 3000
Boulevard Université, Sherbrooke, J1K OA5 Québec, Canada

²Laboratoire Nanotechnologies Nanosystèmes (LN2) - CNRS UMI-3463 Institut
Interdisciplinaire d'Innovation Technologique (3IT), Université de Sherbrooke, 3000
Boulevard Université, Sherbrooke, J1K OA5 Québec, Canada

Corresponding Author contacts:

thierno.mamoudou.diallo@usherbrooke.ca, abderraouf.boucherif@usherbrooke.ca

Keywords: Graphene, Germanium, thermal pits, Surface treatment, XPS, CMOS



Graphical abstract

ABSTRACT

The physical and chemical state of the underlying germanium (Ge) substrate is crucial for the CVD synthesis of high-quality graphene. Here, we investigated the main causes responsible for formation of pit-like defects on Ge (100) and (111) surfaces, their elimination, and their effect on the quality of deposited graphene. Our data show evidence of pit-like defects formation on Ge surfaces during thermal annealing at $T \geq 800^\circ\text{C}$. We establish that the pits are due to preferential evaporation of residual Ge suboxides, and that their efficient removal would result in a pit-free surface. Oxide removal on HF, HCl and HBr treated surfaces was investigated using X-ray photoemission spectroscopy (XPS). The results confirm that in contrast to HF and HCl, HBr effectively eliminates GeO_2 and Ge suboxides, providing pit-free surfaces, which enable high-quality graphene. Hence, we demonstrate that effective elimination of Ge suboxides enables the synthesis of graphene monolayers with excellent quality ($I_D/I_G \sim 0.2$) as confirmed by Raman spectroscopy measurements. The experimental data provide clear evidence of the crucial role played by the Ge suboxides in the formation of thermal pit-like defects and the control of the graphene quality. Our findings lay the foundation for Ge substrates cleaning and the synthesis of high-quality graphene films for advanced applications.

4.2. INTRODUCTION

Graphene has attracted overwhelming scientific and technological interests due to its unique and outstanding features, including high carrier mobility, excellent transparency, interesting electronic structure and exceptional electronic, chemical and mechanical properties [99], [18], [123]. However, design of functional nanomaterials based on graphene and their integration into cutting-edge applications, necessarily entails developing approaches for low-cost synthesis of high-quality graphene over large-scale surfaces. Several techniques have been previously used to synthesize good quality graphene, such as micromechanical exfoliation [124], graphitization of silicon carbide [125], and catalytic chemical vapor deposition (CVD) on transition metals [126], [127]. Nonetheless, the CVD was found to be the leading technique to produce large-scale graphene and has emerged as the method for synthesizing of high-quality and homogenous films[2]. Even though CVD growth of high-quality graphene on metals was achieved, metal-free growth of graphene on a CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) compatible semiconductor is still an ongoing challenge that is of high importance for the integration of graphene on silicon (Si) microelectronics platforms [2], [81].

The growth of graphene on Si substrate would have been axiomatically a potential solution to ensure the compatibility and the integration of graphene to the mature Si industry. However, direct growth of graphene on Si results in highly defective and polycrystalline graphene films because of the formation of carbides attributable to the relatively high miscibility and low diffusivity of carbon onto the Si surface [28]. In contrast to Si, germanium (Ge) seems to be a perfect candidate as a substrate, since it does not form stable carbides due to the extremely low solubility of carbon in Ge [128] and, most importantly, it is compatible with CMOS technology [29]. This could enable the successful integration, on the CMOS platforms, of graphene-based optoelectronic devices, namely high performance transistors and electro-optical modulators [129], [130].

Direct synthesis of graphene on a semiconducting Ge substrate was reported, for the first time, by *Wang et al.* [29] using atmospheric pressure CVD (APCVD) process. They demonstrated that the growth of graphene on Ge, under equilibrium conditions, is a self-limiting and surface-mediated rather than a precipitation process. This revealed that the quality of the substrate surface plays an important role in the CVD based growth of graphene layers. However, in their report, preparation of the Ge surface was not disclosed, which is the key step enabling growth

of high-quality graphene in a controllable manner. After this initial study, several other investigations on the deposition of graphene on Ge have been performed [99], [97], [100], [98]. Nonetheless, few of those publications reported some contradictory observations on the growth mechanism of graphene on Ge, affirming that the crucial parameters, for reproducible graphene synthesis on Ge, remain unknown or uncontrolled. Later, wafer-scale and monocrystalline growth of graphene films on Ge(110) substrate has been demonstrated by *Lee et al.* [97]. In their groundbreaking approach, they used the Ge surface as a catalyst for growing a single layer of high-quality graphene over a very large area surface (4-inch wafer). However, development of CMOS compatible graphene-based electronics requires the growth of high-quality graphene on Ge(100) surfaces. In refs [95], [101], [108], the graphene growth on Ge(100)/Si(100) was demonstrated as a potential breakthrough towards integrating high-quality graphene onto silicon platforms. On the other hand, despite these outstanding achievements, graphene-based CMOS devices are still not on the market. This shows that the synthesis of high-quality graphene on Ge(100)/Si(100) substrate is subjected to major challenges due to the existence of substrate nanofacets [108], [131], [132]. For instance, the nano-facets cause the formation of two different planar orientations of graphene domains as well as different domain alignments in the direction perpendicular to the surface [108]. The formation of nanofacets is mainly due to the development of local strains on the Ge surface [99] and adsorbed species, such as hydrogen [95] and oxygen [132]. Moreover, the presence of nanofacets significantly influence the graphene electronic properties. Based on the currently available literature, another major obstacle to be overcome is the quality of the Ge surface. Any deviation from a perfect surface will create nucleation points for defects, facets and/or a non-uniform and continuous layer. Such defects mostly emerge during thermal treatments carried out for surface preparation prior to the graphene deposition step. In particular, the appearance of thermal etch pits during annealing process of Ge wafers under vacuum condition have been previously reported [30], [133].

The forgoing discussion highlighted some of the major problems associated with growth of graphene on Ge(100) by CVD. To address these challenges, and in order to obtain high-quality and large-scale graphene films, a better understanding of the defect formation on Ge surfaces during surface treatment prior to graphene synthesis is required. For instance, chemical surface treatment and its impact on the synthesis of graphene on semiconductor substrates, specifically Ge, have not received enough attention in the literature. In particular, the literature shows no

consensus on the role of Ge oxides and suboxides in the formation of thermal pits and their impact on graphene quality. Therefore, our investigations are focused on the removal of surface oxides, including suboxides and contaminants before the synthesis of graphene, the mechanism of thermal pit formation during the growth process, the suppression of the thermal pits, and the effects of pits on the quality of the graphene layers.

In this work, we report surface treatment processes for the removal of pit-like defects formed on Ge surfaces, enabling the synthesis of high-quality graphene. While several studies on the optimization of graphene synthesis on germanium surfaces have been reported in the literature [99], [29], [100], [98], to our knowledge, this is the first time that the correlation between the quality of graphene, on Ge surfaces, and formation of thermal pits is reported. Here, we first investigated the mechanism of formation of thermal pits on Ge surfaces and correlated their density to the specific chemical treatments of the surfaces prior to the graphene synthesis. Then, the role of chemical surface treatments in the formation of thermal pits is established. Our results provide clear evidence that the thermal pits are mainly due to the suboxides remaining on Ge surfaces and their efficient removal significantly improves the quality of the deposited graphene films. Notably, this work leads to the identification of a surface treatment process resulting in pit-free surface, which enables the synthesis of high-quality monolayer graphene in a reproducible manner.

4.3. EXPERIMENTAL METHODS

4.3.1. Sample preparation

Experiments were carried out on single side polished Ge (100) wafers (p-type Ga-doped, 0.005 Ω .cm) and Ge (111) wafers (n-type undoped, 50 Ω .cm) supplied by Umicore (Brussels, Belgium). The Ge wafers were free of any visible defects as shown by SEM (Scanning Electron Microscopy) and Nomarski microscopy characterizations (see figure 4-8, supplementary materials). For the study of thermal pits formation, the Ge substrates were dipped in hydrofluoric acid (HF, 48%) during 1 min followed by a rinse in deionized water (DIW) for 5 min. Afterwards, the sample was immediately loaded in the horizontal quartz tube furnace in order to prevent any further oxidation of the Ge surface. The annealing process of Ge substrates consisted of one thermal cycle in which the temperature was ramped up from the room temperature to the desired temperature, with an increase rate of 25°C/ min. The annealing temperature and duration were varied in the range of 800-910 °C and 30-100 min, respectively.

A schematic diagram summarizing these parameters is illustrated in Figure 4-7a of the supplementary materials. The annealing process was carried out in a mixture of argon ($\Phi_{\text{Ar}} \sim 888$ sccm, 5N purity) and hydrogen ($\Phi_{\text{H}_2} \sim 102$ sccm, 4N5 purity) flow.

Graphene layers were only deposited on Ge (100) substrate using atmospheric pressure CVD (APCVD). Substrates were cut into 1.5×1.5 cm² pieces, from 4-inch wafers, and cleaned in different solutions, including HF, HCl or HBr, for 1 min, followed by rinsing in DIW for 5 min. The flow of the carbon precursor (methane) and the growth temperature were fixed at 5.3-sccm and 910 °C, respectively. The methane was introduced into the chamber, only after temperature of the furnace reached to the growth temperature. The growth was performed for a duration of 100 min as summarized in figure 4-7b (supplementary materials). After graphene growth, the system was cooled down to the room temperature by pulling away the sample from the hot part of the furnace. The cooling process was proceeded under the same gas mixture of Argon and Hydrogen used for the synthesis.

4.3.2. Characterization

Optical microscopy in Nomarski differential interference contrast (DIC) configuration, SEM (Zeiss, operating from 1 kV to 20 kV and equipped with a field emission gun) and Atomic Force Microscopy (AFM) (Veeco, Nanoscope, IIIa) in tapping mode were used to determine the morphology, the density and the depth of the thermal pits formed on the annealed Ge (100) and Ge(111) samples. The density and area of the pits-like defects were determined by treatment of the recorded optical and SEM images using *ImageJ* software. The depth of the formed pits was extracted from AFM images using WSxM software.

X-ray photoemission spectroscopy (XPS) analyses were performed with a Kratos Axis Ultra spectrometer using a monochromatic Al K α source ($h\nu = 1486.7$ eV) and a charge neutralizer system. Survey scans and high-resolution analyses were carried out with an analysis area of 300×700 μm . Before the analyses, the Ge (100) substrates were cleaned in HF, HCl or HBr for 5 min. Samples were loaded immediately into the chamber, right after the wet chemical treatment, to minimize the contamination due to the ambient exposure. The XPS spectra have been charge- corrected to the main line of the carbon 1s spectrum (adventitious carbon) set to 284.8 eV. XPS spectra were fitted using a Voigt function after the subtraction of the Shirley background using *CasaXPS* software.

Raman spectroscopy was carried out using a Raman spectrometer (HORIBA) equipped with a CCD detector and a laser with an excitation wavelength of 488 nm to analyze the deposited graphene/Ge samples. Raman measurements were performed using a 100× magnification objective, resulting in a laser spot of the order of 1 μm with an incident power of 2 mW. After the measurements, the background noise was subtracted before any further analysis of the spectra. The D:G and 2D:G intensity ratios were calculated directly from the height of the peaks.

4.4. RESULTS AND DISCUSSIONS

4.4.1. Mechanism of thermal pit-like formation on Ge(100) and Ge(111) substrates

In this study, we found that annealing Ge (100) and/or Ge (111) substrates at a temperature (T) ≥ 800 °C could result in an inhomogeneous Ge substrate loss, which induces the formation of etch pit-like defects at the surface. Figure 4-1 shows the Nomarski, SEM and AFM images of Ge (100) substrate after thermal annealing at 910 °C under the Ar /H₂ gas mixture. These micrographs of Ge (100), after annealing, clearly display the formation of micrometer size pit-like defects compared to the substrate surface, which was initially free of visible defects (see figure 4-8, supplementary materials). The nucleation sites for thermal pit-like formation on germanium surfaces appeared to be random. For a given substrate orientation, the size and the density of the pits increased with annealing temperature and duration [133]. Figure 4-1a reveals that in the case of Ge(100) the geometry of all formed pits is a four-sided, inverted pyramid with a square base and edges extended towards [110] directions. The top-view SEM images, shown in figure 4-1b and figure 4-1c, confirm that the pits are well faceted, and the edges are oriented along the [110] directions. The number of facets shows that there is a fourfold symmetry, which is characteristic of (100) surfaces. The {111} facets pits-like defects were also revealed by the AFM measurements as presented in Figure 4-1d and 4-1e. The topography of the thermal pits obtained from the AFM images confirmed the fourfold symmetry of inverted pyramid shapes, wherein the exposed facets are {111} faces. In other words, the surface splits into four crystallographic {111} facets. The stabilization of thermal pits morphology is most likely governed by the surface energy. This is due to the fact that, in the case of clean germanium surfaces, the {111} plane is the closest-packed plane and should therefore have the lowest specific surface free energy [134]. The depth of the thermal pyramidal pits was determined from the analysis of AFM images as represented in figure 4-1f. For the annealed Ge (100) substrate at 910 °C the average pyramid depth was found to be about 404 nm. This depth depends on the

annealing temperature and the surface orientation (figure 4-1f and 4-2f). Moreover, in situ reflectance measurements (not shown here) of Ge surfaces exhibit morphological changes induced by formation of pit-like defects and accompanied by a drastic decrease in reflectance. This can be explained by an increase in Ge surface roughness with annealing temperature as shown by the AFM measurements. The RMS (root mean square roughness) increases from 1.37 nm on a pit-free Ge surface to 12 nm for a pitted Ge surface after annealing at 910°C on a 10 μ m \times 10 μ m size AFM image. The pits formed on some samples were elongated (see figure 4-9, supplementary materials) resulting in inverted pyramid with a rectangular base.

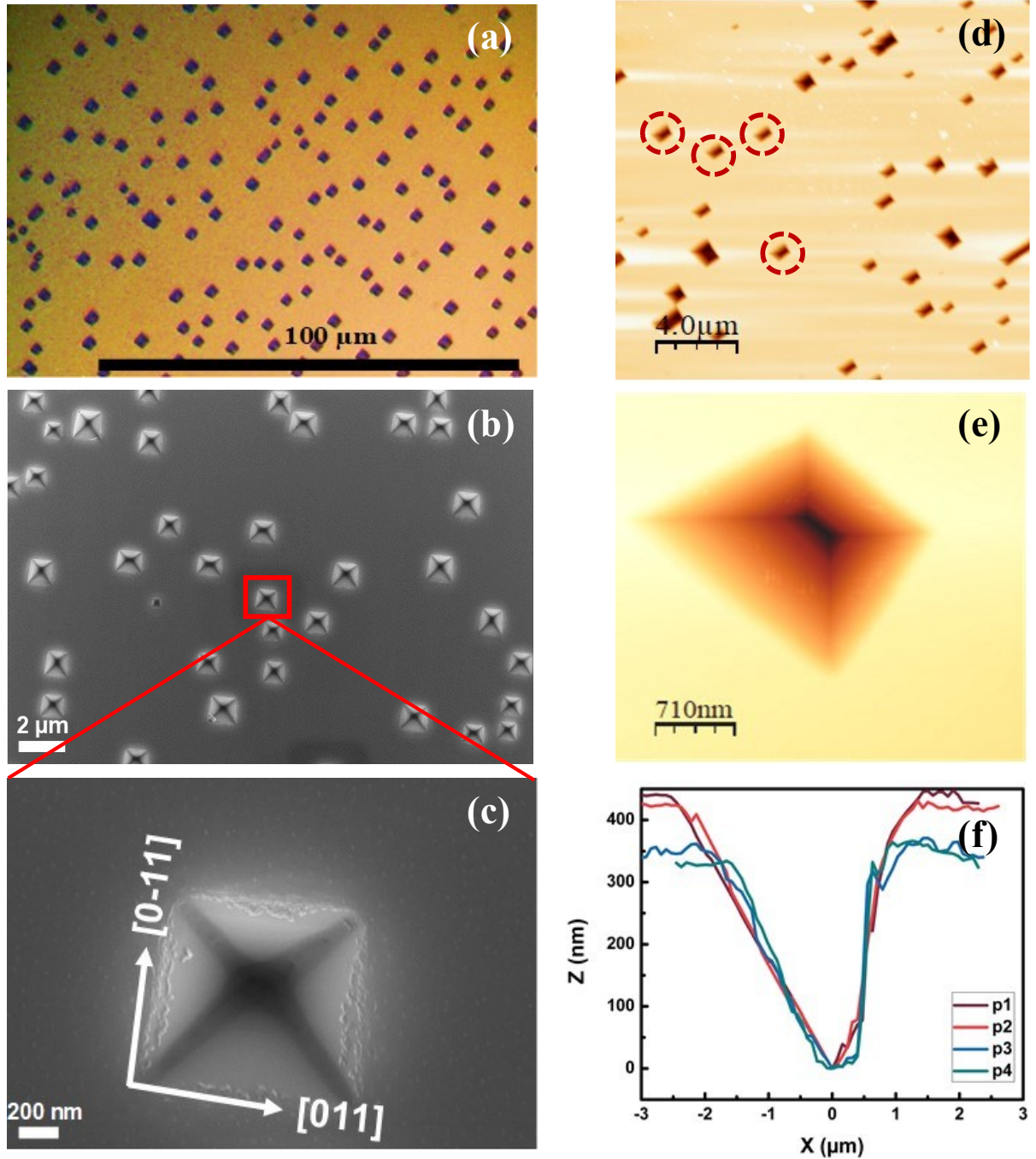


Figure 4-1 : Images of Ge(100) surface after an annealing process at $T=910\text{ }^{\circ}\text{C}$ under Ar/ H_2 gas mixture: (a) Optical micrograph; (b) top view and (c) high magnification SEM micrographs showing pyramidal shaped pits with a square base and the edges oriented towards $[110]$ direction; (d) AFM image and (e) higher magnification AFM image showing the facets of thermal pits. (f) Depth of the pits formed on Ge (100) and shown in (d). p1 to p4 denote different pits (red circles) on Ge (100) shown in (d). The average pit depth is 404 nm.

Figure 4-2a shows the optical microscopy image at high magnification of the Ge (111) substrate after a thermal annealing at $T = 800^{\circ}\text{C}$. In this figure, as in the case of the Ge (100), we can notice the presence of pit-like defects. In contrast to the pit-like defects observed on Ge (100) surface, the thermal pits formed in the case of the Ge (111) have a triangular geometry as can be seen from the SEM micrographs illustrated in Figure 4-2b and 4-2c. Moreover, at the base of the triangular-shaped pit, one can notice the formation of other structures (see figure 4-10, supplementary materials), which are connected to the triangular pits. Such structures have been previously reported as wormlike structures [133], that were described as hillocks and annealing temperature influence their structure. Wormlike formation was observed only on Ge (111) surfaces, most likely, due to the surface energy criteria. However, *Russel et al.* [133] discussed it in terms of surface impurity aggregation, which initiates the formation of wormlike structures. It is argued that the presence of GeO_2 particles after chemical cleaning could be the source of impurities that may act to the formation of these structures. They also suggested that the worms are produced by the formation of hillocks. In fact, the hillocks migrate from the pits along the gradients of surface temperature and form the worm structure by preferential evaporation of the surface atoms in the immediate vicinity. This mechanism for worm formation is applicable to all surfaces of germanium. The underlying mechanism for the preferred formation of worms on the Ge (111) can be described in terms of surface energy criteria.

Figure 4-2d and 4-2e displays the AFM images of thermal pits formed on Ge (111) surfaces, where one can notice the three-sided inverted pyramid geometry of the pits-like defects with $\{001\}$ facets (see also figure 4-11a in supplementary materials for a three-dimensional (3D) topography of the pits). From the registered AFM images, the depth of various pits-like defects on the Ge(111) surface was determined as represented in figure 4-2f. The triangular pits seem to exhibit an average depth of ~ 311 nm. We observed that at an annealing temperature of 850°C , that the simultaneous pit and hillock formation takes place, with triangular shaped pits formed at the top of hillocks (see figure 4-11b, supplementary materials). It is worth mentioning that the morphology difference (shape) of the thermal pits induced on the Ge (100) and Ge (111) surfaces can be explained in terms of surface geometry [30].

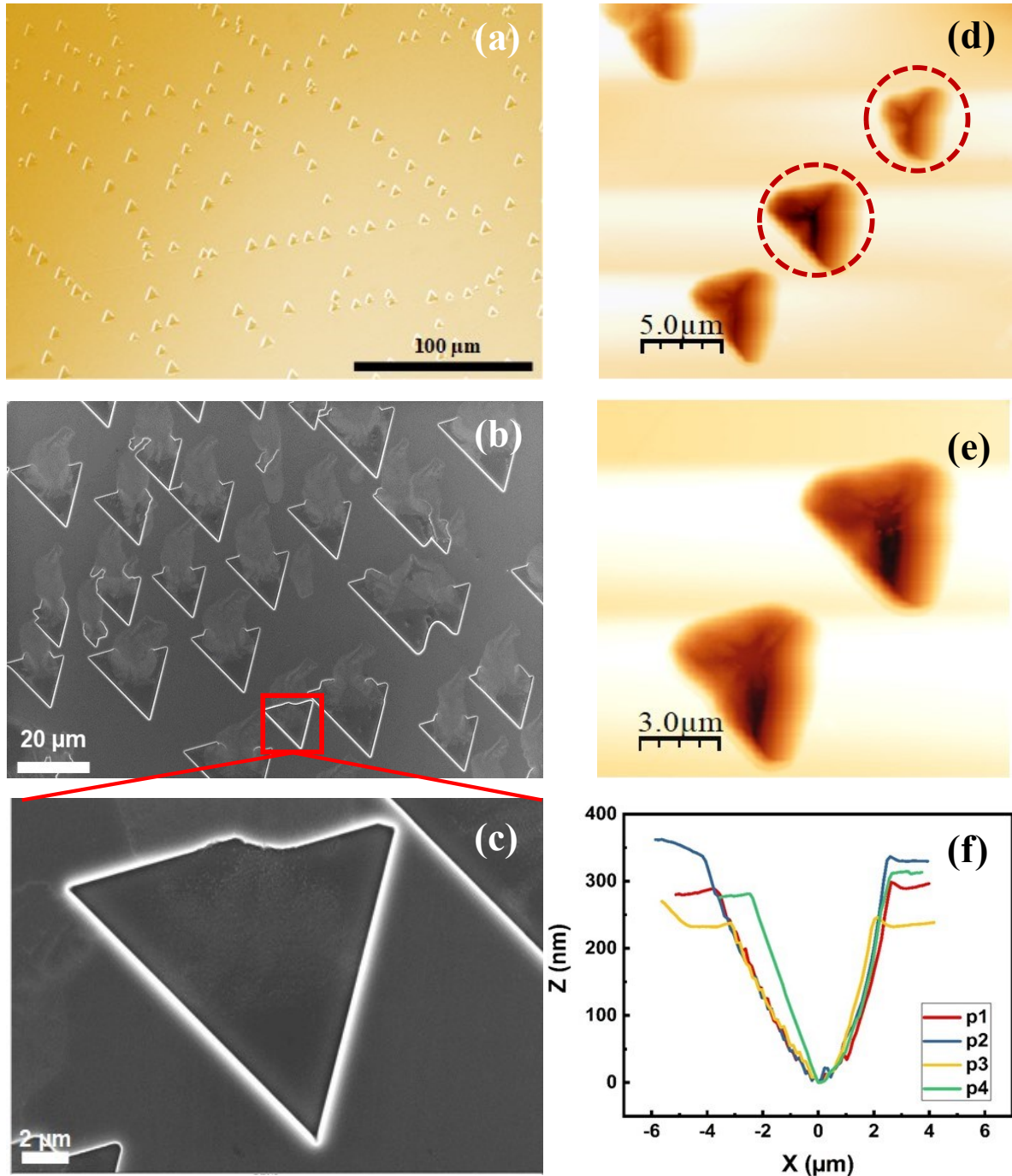


Figure 4-2 : Images of Ge(111) surfaces after annealing process at $T= 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ under a gas mixture of Ar/H₂. (a) Optical micrograph (b, c) top-view SEM images showing the triangular-shaped pits. (d, e) AFM images showing the facets of thermal etch pits. (f) depth of the pits shown on (d). The average pit depth is 311 nm. p1 to p4 denote different selected pits (red circles) presented in (d).

The thermal pits observed and reported here seems to be similar to those obtained in the case of preferential chemical etching of germanium [135], [136] or III-V compounds with

comparable crystalline structure [137] as well as in the case of evaporation of germanium native oxides [138], [139]. In the preferential chemical etching process, etch pits reveal mainly defects and particularly dislocations. Due to the local strains, the regions around the dislocations are preferentially etched, causing the formation of pits. *Persichetti et al.* [30] studied the formation of thermal etch pits on Ge (100) and Ge (111) surfaces by annealing cycles under ultra-high vacuum (UHV). The wafers they studied had an initial density of dislocations about 10^3 cm^{-2} . They reported that the pits were produced by the preferential removal of material from the highly strained region around a dislocation or a dislocation pile-up, although the process was thermally activated rather than being chemically activated. However, our results suggest that the thermal pits were formed mainly by the evaporation, at high temperatures, of germanium suboxides (mainly GeO, which desorbs at temperatures around 700 °C [140]). Our observations are in good agreements with the findings of *Gatos and Lavine* [140] and *Hansen et al.* [138]. These authors reported that the formation of thermal pits on germanium surfaces was associated to the desorption, at high temperatures, of GeO over a long period. The residual Ge suboxides were remained on the surface during the native oxide removal. Therefore, in our case, dislocation sites did not initiate the pit formation upon thermal etching, since the wafers used for the experiments were estimated to be dislocation free according to the supplier (Umicore). It is well known that the native oxide GeO₂, can be easily removed from the Ge surfaces as it is soluble in most of the cleaning solutions including the DI water [141]. However, several research groups reported on the Ge etching chemistries and concede that the underlying suboxides (GeO_x with $x < 2$) cannot be removed by most of the etchants; therefore, they remain on the Ge surfaces [142], [143]. Based on the Ge suboxides preferential evaporation, we can assume that the initial formation of pits is a simple mechanism based on bond breaking, followed by the growth of the pits by various processes involving the propagation of steps on the surface and the inhibition of lateral motion of steps at the surface of the pit. Considering the planes exposed by the pits, it can be assumed that there must have been a sufficient time for the material to be removed by exposing low surface energy facets [133]. Previous works [144], [145], [146] on the Ge (100) surface reported that the stabilization of the surface is obtained via the formation of surface bonds between Ge atoms of adjacent surfaces along the [0-11] direction. The absorption of oxygen onto the clean surface appears to break these surface bonds [144], [145].

4.4.2. Effect of annealing temperature on the thermal pit formation

In order to determine the influence of the annealing temperature on the density and the morphology of the thermal pits on the Ge (100) and Ge (111), the annealing temperature was varied in the range of 800-910 °C, which is the range of interest for the growth of graphene on germanium substrates [29], [95], [98]. The density and the area of the pits were determined by analyzing optical/electronic microscopy images using the ImageJ software. The pit depth was extracted from the AFM measurements using the WSxM software. Figure 4-3 represents the determined pit density, area, and depth for the Ge (100) and Ge (111) surfaces from the recorded AFM images as a function of annealing temperature. One can notice from figure 4-3a, that an increase in annealing temperature leads to the increase of the pit density for both Ge surface orientation. However, we observe a slightly higher pit density on the Ge (100) surface compared to its counterpart Ge (111) surface. This may be explained based on the fact that the Ge (111) plane has the lowest specific surface free energy and is therefore more stable as related to Ge (100) plane [134]. Considering this thermodynamic aspect, we expected the formation of thermal pits on Ge (111) surface to require more energy. Similar result has been found by *Persichetti et al.* [30]. They reported that, on Ge (100), the energy required to form a pit is diminished due to the formation of additional exposed surfaces by faceting along the {111} minimum of the surface energy. Therefore, at a given annealing temperature, the pit density is found to be higher on Ge (100) surfaces than on Ge (111) ones. In addition, the thermal pit area is found to increase with annealing temperature for a given Ge surface orientation (figure 4-3b and 4-3d). Moreover, the pits present on Ge (111) surface show much larger areas compared to the ones on Ge(100). The variations in pit area with annealing temperature, on both germanium surfaces, may be considered as a variation of specific surface free energy with temperature that was previously reported by *Herring* [147].

Furthermore, *Gatos et al.* [140] reported that the density and area of the thermal pits formed on Ge (100) and Ge (111) surfaces could be explained by the arrangements of the atoms in the two planes (see figure 4-12 of the supplementary materials). Depth of the pits formed on Ge (100) surface was determined as a function of annealing temperature as displayed by figure 4-3c. The pits on Ge (111) surface were not included since at some annealing temperatures hillocks (height) appeared that made the analysis of the pits' depth complicated. As can be seen the pit depth increases with temperature, which can be explained by the specific surface free energy. The pit depth increases slightly for temperatures between 800 and 850 °C and then increases

drastically for temperatures above 850 °C. Note that by increasing annealing temperature, the topographical features of the pits on Ge (100) surfaces stayed unchanged, even at temperatures close to the melting point of Ge (see figure 4-1). Nevertheless, variation in morphological features on Ge (111) surfaces were observed. The most significant change is the formation of hillocks associated with the pits at the top.

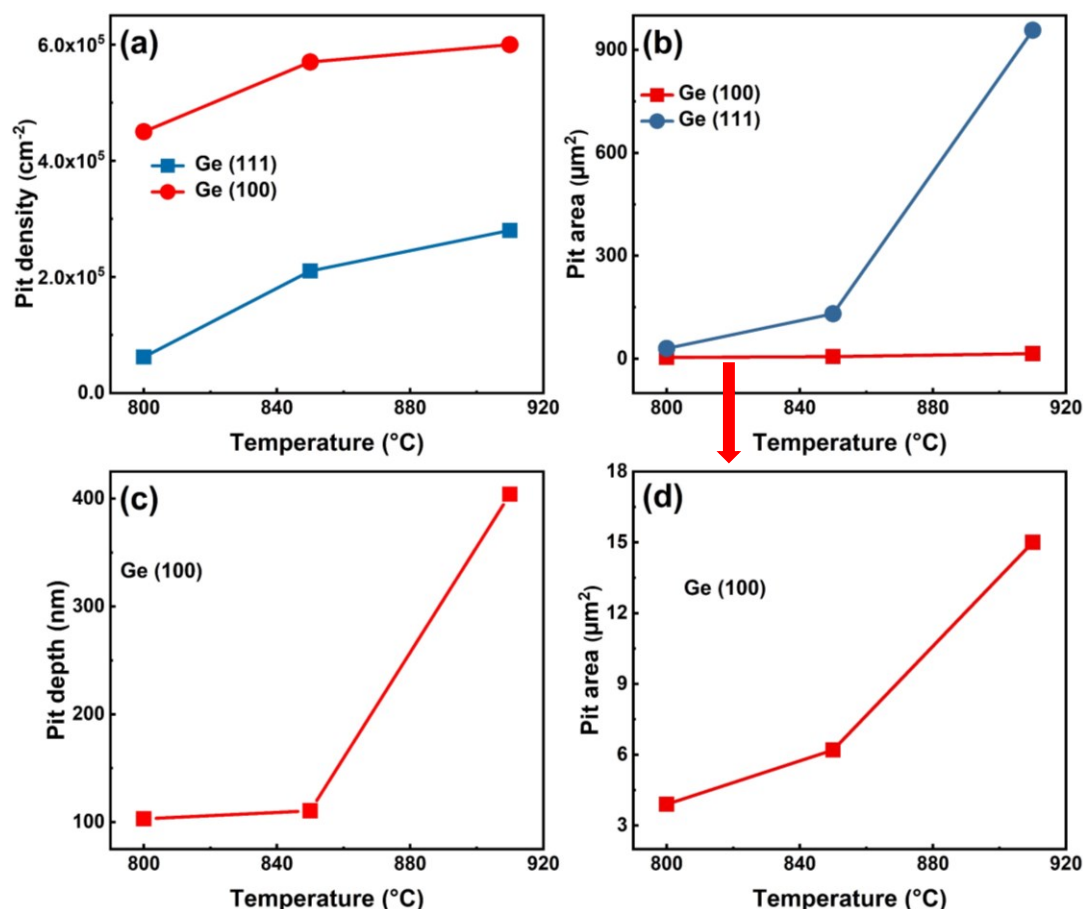


Figure 4-3 : Impact of annealing temperature on the formation of pit-like defects (a) density, (b) area, and (c) depth on Ge (100) and Ge (111); (d) shows pit area for Ge (100) with an extended view.

4.4.3. Effect of Ge surface treatment on the thermal pit formation

a. XPS characterization

To investigate further, the chemical states of Ge surfaces after applying the deoxidation cleaning processes were studied. XPS spectra of Ge 3d core level were recorded and their comparison was used to determine the effect of different halogen acids on the native oxides of Ge surfaces and on pit-like defect formation. Figure 4-4 compares the Ge 3d spectra of an as-received Ge sample (i.e. without any prior cleaning) with that of Ge samples treated prior to any

annealing with three different halogen acid solutions (HF, HCl and HBr). A native oxide layer, as supported by high-resolution XPS measurements, always covers the Ge surfaces similar to many other materials (e.g. Si, GaAs, InP...). For the as-received Ge sample (named Box), prior to any cleaning step, the Ge 3d spectra are fitted by 5 main peaks: (i) bulk Ge substrate (Ge^0), (ii) Ge sub-oxides (Ge^{+1} , Ge^{+2} , Ge^{+3}) and (iii) GeO_2 (Ge^{+4}). Based on the data reported in the literature, the chemical shifts with respect to Ge^0 are taken as 0.8, 1.78, 2.75 and 3.4 eV for Ge^{+1} , Ge^{+2} , Ge^{+3} , Ge^{+4} , respectively [148], [149], [150]. During the fitting process, the values of 0.58 eV and 0.667 were used, respectively, as the spin-orbit splitting and branching ratios. Figure 4-4a shows the XPS spectrum of an as-received Ge (100) substrate prior to any cleaning steps. From the deconvolution of the Ge 3d spectrum in figure 4-4a, we can identify the presence of a large peak around 32.7 eV due to the well-known native oxide, germanium dioxide GeO_2 (Ge^{+4}). Three other peaks are found at lower binding energies with chemical shifts of 0.8 eV, 1.8 eV, 2.8 eV attributed to the suboxides, Ge^{+1} , Ge^{+2} , Ge^{+3} , respectively. Based on peak fittings, the full widths at half maximum (FWHM) of Ge^0 , Ge^{+1} , Ge^{+2} , Ge^{+3} and Ge^{+4} were determined to be 0.6 eV, 1.1 eV, 0.6 eV, 1.5 eV and 1.2 eV, respectively. The FWHM values of the Ge oxides are higher compared to the one of the Ge bulk (Ge^0). This is due to a broadening of Ge 3d peaks arising from static disorder in the GeO_x [148].

First method of Ge (100) surface cleaning was an HF solution (48%) and the recorded Ge 3d spectrum after HF etching is displayed in Figure 4b. Upon dipping the Ge (100) samples in HF solution, the GeO_2 related peak disappears, which indicates an efficient removal of the GeO_2 by HF. In addition to the bulk Ge peak, Figure 4-4b shows a small shoulder at lower binding energies indicating the presence of Ge suboxide. This implies that the GeO_2 is the main component that forms the native oxide at the top of Ge surfaces. Three remaining peaks were used for fitting the Ge 3d spectrum. The peak with the highest binding energy is related to bulk Ge (Ge^0 5/2 and Ge^0 3/2), and the other two peaks at lower binding energies with chemical shifts of 0.8 eV and 1.8 eV, respectively, related to the Ge suboxides. Compared to the Ge 3d spectrum of the as-received Ge sample (figure 4-4a), the peak with a chemical shift of 0.8 eV is attributed to the chemically stable suboxide (Ge^{+1}) while the second peak at 1.8 eV to the germanium monoxide, GeO (Ge^{+2}). These two peaks indicate the presence of suboxide layer after the etching process. However, no peak related to suboxides, Ge^{+3} and Ge^{+4} (GeO_2) were observed. An estimation of the Ge^{+1} and Ge^{+2} coverage was obtained using a calculation method reported

by Schnell *et al.* [151]. Results from calculations show that the Ge^{+1} coverage is 0.14 ± 0.02 ML, and the GeO (Ge^{+2}) coverage is 0.03 ± 0.01 ML. These results clearly show that HF removes successfully GeO_2 , but leaves behind mere suboxides (Ge^{+1} , Ge^{+2}). Similar findings have been reported in the literature [152], [153]. In addition, the HF treatment results in a hydrogen terminated surface as reported by Sun *et al.* [152] and Rivillon *et al.* [142]. This could explain the presence of Ge^{+1} components after HF etching, since it is most likely that Ge surface atoms are OH^- terminated. Therefore, during the cleaning process, H^+ etches the oxide components and passivates the Ge surface. The hydrogen coverage of the surface is determined by the HF concentration since the H^+ increases with the concentration. However, due to the nature of the Ge (100) surface, a perfect hydrogen-terminated Ge(100) surface cannot be achieved even for very high HF concentrations [152]. The hydrogen passivation after HF treatment in the case of silicon is more effective than in the case of germanium surfaces; because, the HF treated Ge-H has an immediate oxidation, in contrast to the delayed oxidation of HF treated Si-H surfaces. This could be explained by the fact that Ge-H has a lower binding energy (69 kcal/mol) compared to that of Si-H (76 kcal/mol) [154]. Moreover, the presence of suboxides after HF etching is consistent with our previous hypotheses on the mechanism of pit-like defect formation on the Ge surfaces.

HCl solutions (38%) were also used to clean the Ge (100) surface. Figure 4-4c shows the XPS spectrum of Ge 3d after HCl etching. Similar to HF cleaned surfaces, the Ge 3d spectrum is fitted by three peaks including the Ge bulk peak (Ge^0 5/2 and Ge^0 3/2) with the highest binding energy. Peaks observed at chemical shifts of 0.8 eV and 1.8 eV, in respect to the bulk Ge, are attributed to the suboxides Ge^{+1} and Ge^{+2} , respectively. Surface exposure to the HCl solution reveals successful removal of GeO_2 and Ge^{+3} but leaves behind the Ge-suboxide Ge^{+1} and Ge^{+2} . Oxide coverage similar to the HF cleaned surfaces, 0.16 ± 0.02 ML for Ge^{+1} and 0.03 ± 0.01 ML for Ge^{+2} , were observed. Studies [150], [152], [155] on the HCl cleaning process reported the presence of a very thin layer of GeCl or GeCl_2 with chemical shifts of 0.6 eV and 1.15 eV, respectively, in respect to the bulk Ge^0 . However, in our study, we did not observe any of those mentioned Ge chloride layers. The difference in the surface termination between HF cleaning and HCl cleaning could be understood in terms of etching mechanism. The initial surface following the oxide removal in HCl and HF cleaning is similar, i.e. F terminated surfaces (HF case) and Cl terminated surfaces (HCl case). However, due to the electronegativity difference

(1.15 between Ge and Cl, and 1.97 between Ge and F) and the bond strength (Ge-Cl has a weaker bond strength than Ge-F), the Ge back bonds are less polarized and are resistive against further attacks during HCl etching, as a result Cl atoms can remain on the surface and terminate the surface [152].

After HF and HCl treatments, HBr (48%) cleaning process was investigated. In contrast to the previous cleaning solutions (HCl and HF), HBr was found to remove efficiently the GeO₂ and most of the suboxides (Ge⁺², Ge⁺³). Consequently, the HBr treated surfaces were found to be pit-free. Figure 4-4d displays the high-resolution XPS spectrum of the Ge 3d spectrum of the germanium surface after HBr cleaning. The spectrum is fitted by three peaks. Beside the main peak, at high binding energies, related to the bulk peak of Ge (Ge⁰ 5/2 and Ge⁰ 3/2), there are two peaks at lower binding energies with chemical shifts of 0.5 eV and 0.8 eV, attributed to GeBr and Ge⁺¹, respectively. The Br-terminated surface after HBr cleaning was also reported in other studies [151], [156]. Here, surface coverage of 0.13 ± 0.02 ML and 0.1 ± 0.02 ML were estimated for the chemically stable suboxide (Ge⁺¹) and the GeBr layer, respectively. This shows the evidence that HBr treatment removes all oxides including suboxides as confirmed by the disappearance of the peaks related to these species. However, it can also be noticed that the presence of Ge-OH (Ge⁺¹) on the surface is persisting with a lower amount compared to the two previous treatments. By analogy to the passivation effectiveness of HF treated surfaces in the case of silicon and germanium, one would expect to have a better passivation in the case of HCl treatment (Ge-Cl bond enthalpy is 431 kJ/mol) than in the case of HBr treatment (Ge-Br bond enthalpy is 276 kJ/mol). However, during the HBr cleaning process, the opposite effect is observed, i.e. HBr passivation is more effective than that of HCl. This could be explained in terms of the adatom ionic radius. The Br adatom (1.96 Å), which is bigger than the Cl adatom (1.81 Å), could physically hinder the oxidation of the Ge surface. Similar observation was reported by *Kim et al.* [157]. Therefore, this makes HBr an excellent halide passivation and a potential candidate for an efficient oxide removal prior to processing steps, such as epitaxy or CVD graphene growth, wherein oxide-free Ge surfaces are essentially required. De-passivation of Br-passivated surfaces could be achieved by simply rinsing it with DI water (see figure 4-13a, supplementary materials). In addition to the DI water, thermal annealing under ultra-high vacuum (10⁻⁹ torr) at 300°C for 3.5 hours was also reported [157] to be an efficient way to de-passivate HBr treated Ge surfaces.

The high-resolution XPS data, described above, clearly provide the evidence that HBr treated Ge surfaces contained a lower amount of suboxide species, compared to the cases in which HF and HCl were used for surface cleaning. In addition, as shown by the figure 4-13b of the supplementary materials, which represents the area ratios of $\text{Ge}^{+x}/\text{Ge}^0$ ($x=1, 2, 3$) as a function of cleaning process, the HBr treatment has the lowest $\text{Ge}^{+x}/\text{Ge}^0$ ratio. This is in good agreement with the formation of the thermal pits on the germanium substrates. Therefore, it is worth to note that, the above reported results advocate our hypothesis on the mechanism of formation of pit-like defects.

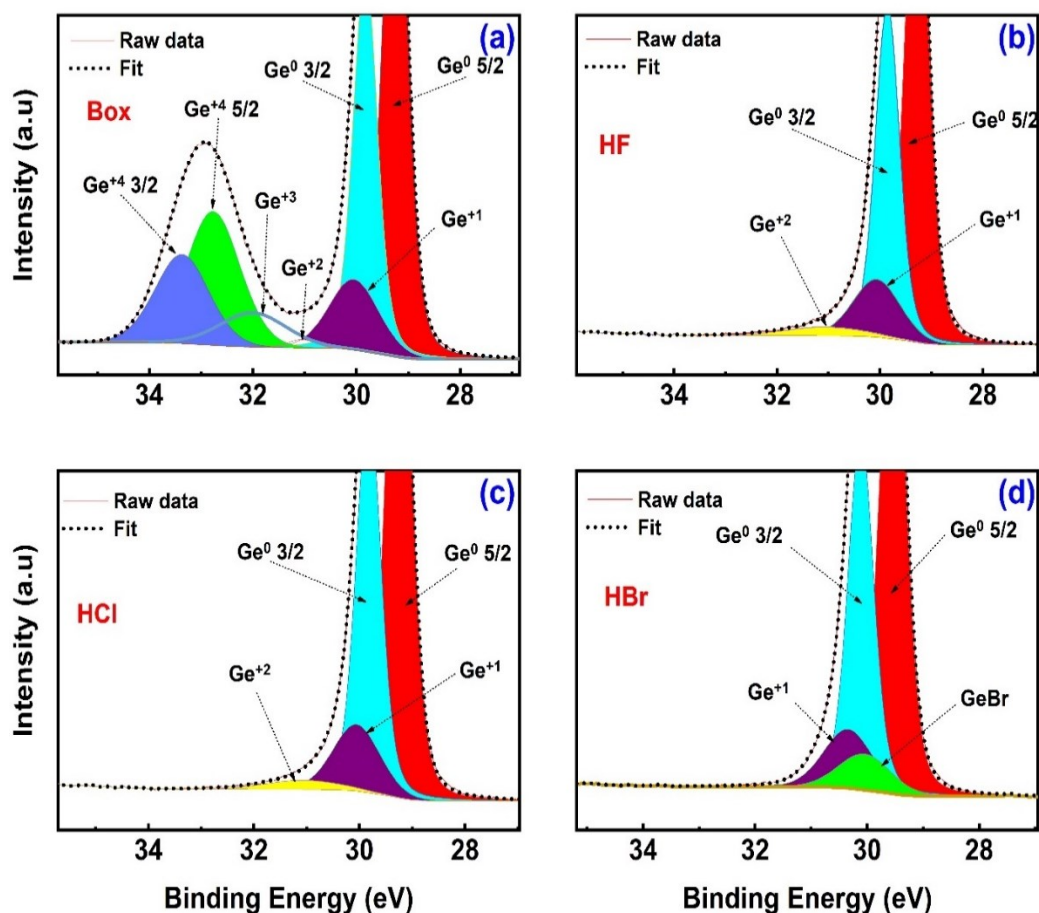


Figure 4-4 : XPS spectra of Ge 3d for a 6° offcut Ge (100) substrate before cleaning, (a) Box or as-received, and after different cleaning with (b) HF, (c) HCl, (d) HBr. Samples were dipped for 5 min in the halogen acids during the cleaning and were directly loaded into the XPS machine.

b. Surface morphology

To further investigate the effect of the cleaning processes on the thermal pit formation, the Ge surface morphology was studied by optical microscopy and SEM after annealing. The annealing

process was performed in the same conditions as previously reported (910°C, 100 min and Ar/H₂ gas mixture). Figure 4-5a and 4-5c show, respectively, optical and SEM micrographs of an HCl treated Ge(100) surface annealed at 910°C. From these micrographs, one can clearly notice the formation of thermal pits that are similar to those observed during the annealing process of HF treated surfaces (see figure 4-1). In agreement with the XPS measurements (figure 4-4), this shows another evidence that the thermal pits were caused by the desorption of the remaining suboxides after cleaning processes. In contrast to the HCl and HF treated surfaces, the annealing of the HBr treated surface resulted in pit-free surface as shown in figure 4-5b and 4-5d. This is consistent with low amount of suboxides observed in the case of HBr cleaning (figure 4-4d).

In addition to SEM and Nomarski analyses, AFM measurements have been performed to further compare the different surface treatments after the annealing process. Figure 4-5e and 4-5f present, respectively, AFM images (20x20 μm² scan area) of HCl and HBr treated surfaces after the annealing process. This analysis confirms the superior quality of HBr treated surfaces than counterparts as shown by figure 4-5f. In fact, the formation of thermal pits is obvious on HCl treated surfaces, which exhibited a very high surface roughness (RMS ~ 85±0.4 nm). Such a heavy surface RMS is associated to the modification of the surface morphology induced by the formation of pit-like defects as previously mentioned (figure 4-1e and 4-1f). Similar observation has been reported by *Kaiser et al.* [139]. In contrast to HCl and HF (figure 4-1), HBr treated surfaces are pit-free (figure 4-5b, 4-5d and 4-5f) and exhibit a much smoother surface (RMS ~ 5±0.1 nm). These observations are in good agreement with the analysis of XPS data in the case of HBr treatment (figure 4-4d).

Our findings lend support to the claim that the thermal pits are mainly due to the desorption of germanium suboxides remaining on the surface during the native oxide removal, at high temperatures (mainly Ge⁺²), which could be desorbed at temperatures around 700 °C depending on the system). As shown by the analysis of the micrographs and the XPS data, in several etching chemistries, the naturally grown GeO₂ (Ge⁺⁴) can be easily and efficiently removed. However, the underlying suboxides are not attacked and they remain on the germanium surface. Therefore, with respect to the preferential suboxide evaporation, we postulated that the initial pit formation is a simple mechanism based on bond breaking. Then, the pits grow by various processes including the propagation of steps on the surface and the inhibition of lateral motion of steps at the pit surface.

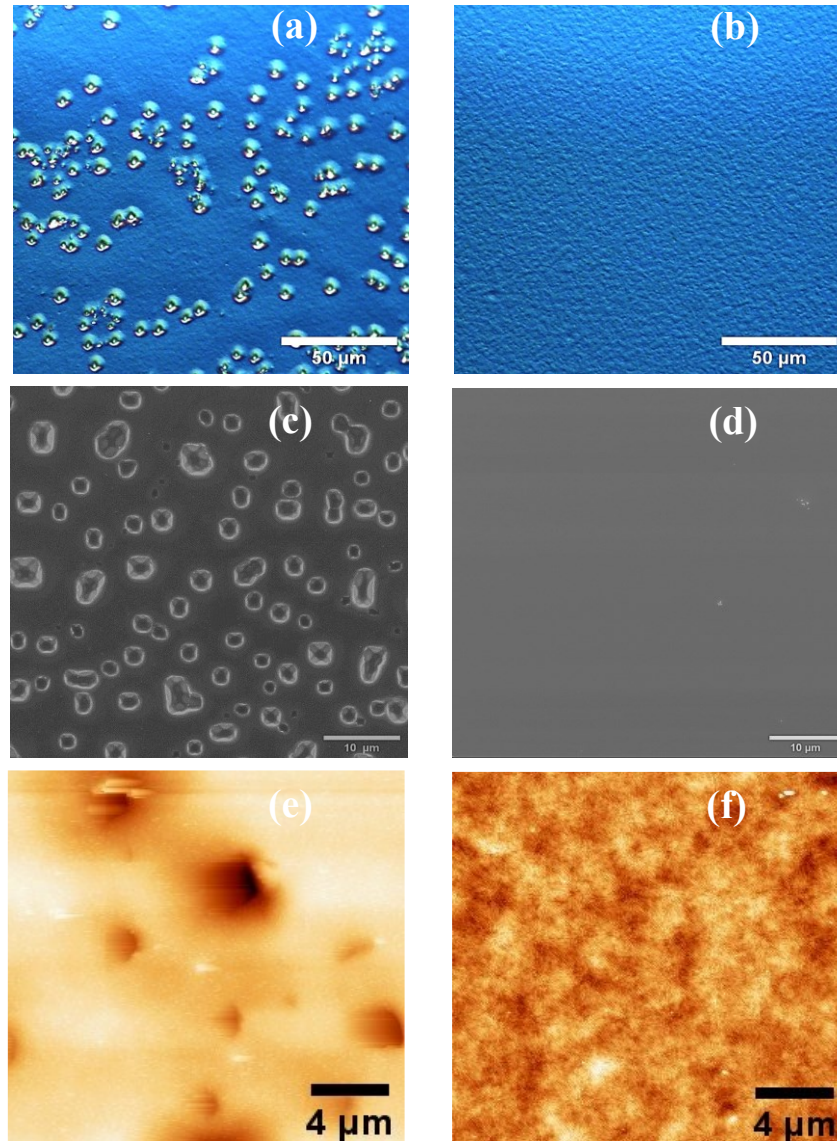


Figure 4-5 : Images of Ge(100) surface annealed at $T= 910\text{ }^{\circ}\text{C}$ under Ar/H_2 gas mixture after HCl and HBr cleaning. Optical micrographs are (a) HCl treated surface; (b) HBr treated surface, and top-view SEM micrographs are (c) HCl treated surface; (d) HBr treated surface. HBr cleaning leads to a pit-free surface. (e and f) $20 \times 20\ \mu\text{m}^2$ scanned area AFM image of a HCl and HBr treated Ge (100) surfaces, respectively, after annealing at 910°C . HCl treated surfaces exhibit thermal pits with a heavy surface roughness (RMS $85\pm 0.4\ \text{nm}$) whereas, HBr treated surfaces are pit-free and smoother (RMS $5\pm 0.1\ \text{nm}$).

4.4.4. Growth of graphene on Ge(100)

a. Effect of Ge surface treatment on graphene quality

To determine and understand the correlation between the synthesis of graphene on Ge (100) substrate and the surface treatments described previously, we investigated the effect Ge

substrate surface preparation prior to growth on the quality of graphene. To optimize the growth duration, we synthesized samples at different durations, ranging from 60 min to 140 min, by keeping fixed the CH₄:H₂ flow ratio and the temperature at 0.05 and 910 °C, respectively (see figure 4-14a, supplementary materials). The self-limiting process of graphene synthesis on Ge surfaces was reported in the literature [29], [97]. However, in our reactor the self-limiting process of graphene on Ge was not observed at the utilized conditions, as confirmed by the Raman spectra of samples grown during 100 min and 140 min (figure 4-14a). In addition to the study of duration for graphene synthesis, the impact of CH₄:H₂ flow ratio and growth temperature (T_g) were investigated as well (see Figure 4-15, supplementary materials). We have found that the optimal growth conditions for good quality graphene are T_g = 910 °C, CH₄:H₂ = 0.05 and a duration t = 100 min. Therefore, in all the following experiments, these conditions were used for the graphene synthesis. Prior to the CVD synthesis of graphene, the Ge substrates surface were treated by HF, HCl and HBr to determine their impact on the graphene quality. Figure 4-6 depicts the Raman spectra collected from the graphene films deposited on Ge (100) surface treated by HF, HCl and HBr solutions. As one can notice, the Raman spectra show the D and G bands usually used to assess the deposited graphene quality. However, most of the graphene layers grown in our work are monolayers as determined by the Raman measurements carried on the graphene layers (i.e. exhibiting the 2D band (also called G')). A Raman spectrum of a graphene monolayer is displayed in figure 4-14a (grown during 100 min) and figure 4-15 (grown with a CH₄:H₂ flow ratio of 0.053) of the supplementary materials. Note that all the Raman measurements were performed using the same excitation laser frequencies, since the position and shape of the D band can vary significantly with the incident laser energy [158]. As shown in figure 4-6, the D and G bands are centered at ~ 1365 cm⁻¹ and ~ 1590 cm⁻¹, respectively. In figure 4-6a, the G band is slightly shifted and is centered at ~ 1597 cm⁻¹. The G band originates from the first order Raman scattering process and is associated with the double degenerate (iTO: transverse optical and LO: longitudinal optical) phonon mode near the Brillouin zone center. This band, also known as the omnipresent Raman signature of all sp² carbon systems, is related to C-C bond stretching [158]. For a non-strained and relatively pure graphene layer, the G band usually appears around the position 1560 cm⁻¹. The D band known as the disorder-induced band is found around 1350 cm⁻¹ and has been related to a second order vibrational process, involving one iTO phonon and one defect. It is a breathing mode from sp²

carbon rings that is activated only when the ring is adjacent to a graphene edge or a defect [158]. The D band is typically weak in high quality graphene. This means that the intensity of this band is directly proportional to the density of defects in the sample. It is relevant to mention that, in addition to the disorder-induced band, another Raman active mode of graphene-based materials, which is related to sp^3 hybridized C-C bonds, has been reported to appear at around 1330 cm^{-1} [159], [160]. Although we could not clearly identify this vibrational mode in the spectra collected from our samples, considering its proximity to the D band, it is highly probable that it could have contributed to the D band intensity regardless of its nature, leading to broadening of that band. Moreover, this band is a resonant band that exhibits a dispersive behavior [158]. For monolayer graphene, another prominent feature is the 2D (G' band) band appearing at about 2700 cm^{-1} (approximately twice the D band frequency), which results from a second-order process, involving two iTO phonons near the K-point, but unlike the D band, this two-phonon band does not need a defect to be activated. The intensity, position and the shape of this band are often used to determine graphene layer thickness.

The relative intensity of D and G bands (I_D/I_G) is related to the structural quality of the graphene layers. While each application might have its specific requirements in terms of graphene quality, for a relatively good quality graphene, the I_D/I_G ratio value should be less than 0.3 as previously reported [99], [98], [95], [131]. The graphene layers grown on Ge (100) surfaces, cleaned with HF, HCl and HBr (Figure 4-6), exhibited I_D/I_G values of 0.5, 0.74 and 0.2, respectively. The I_D/I_G ratio values of 0.5 and 0.75 determined from the graphene grown on the HF and HCl treated Ge surfaces (see figure 4-6a and 4-6b) suggest the presence of high-defect density and disorder in the synthesized films. This low quality of the as-grown graphene layers could be associated to the remaining suboxides and the pit-like defects formed on the surface prior the growth as this was shown by XPS measurements (figure 4-4b and 4-4c). The high intensity of the D band can also be ascribed to the high surface roughness induced by the formation of the thermal pits. In fact, the surface roughness of the substrate is known to affect significantly the quality and the thickness uniformity of the graphene layers [161], [162], [163]. Moreover, given that the graphene growth on Ge is a surface-mediated process, carbon (C) adatoms migrate over the Ge surface by surface diffusion until they are incorporated into the pre-existing graphene nuclei or until they form a new germ with the C adatoms. Therefore, on smooth surfaces, C adatoms diffuse readily, enabling the formation of a graphitic sp^2 bonded

network. In contrast, very rough surfaces lead to a greater activation barrier for surface diffusion (very low surface diffusivity) [164], [161] and a high graphene nucleation density [165]. On such surfaces, the C radicals trapped in “valleys” and other irregularities lack the surface mobility required to form large-scale graphene structures, leading to the formation of defected, non-uniform, and polycrystalline sp^3 bonded graphene layers and nucleation of adlayers, as demonstrated by the Raman measurements. The surface roughness can also lead to the formation of turbostratic structures and amorphous carbon, which are considered as defects in graphene layers [164]. In the case of the graphene grown on HBr treated Ge surfaces (see figure 4-6c), the average I_D/I_G is found to be as low as 0.2, which signifies a relatively low defect density in the graphene layer. The intensity of the defect-induced D band in the spectrum, shown in figure 4-6c, appeared to be very low, indicating the high quality of the graphene layers. Also, the absence of a D' peak, which appears usually around 1620 cm^{-1} , suggests a low disorder as well. Therefore, the graphene grown on HBr treated Ge surfaces was of higher quality compared to the other two cleaning processes (HF and HCl), as indicated by the low I_D/I_G ratio and the absence of a disorder-induced D' band. This could be explained by the fact that, in contrast to HF and HCl, the HBr solution efficiently removes the native oxide and most of the underlying suboxides of Ge surfaces, resulting in a pit-free surface (see figure 4-4d). This is also explained by the improvement of the surface roughness of the Ge substrate following the thermal pit removal. Thus, we provide further evidence that an efficient removal of the suboxide from the Ge surfaces, results in a surface free of pit-like defects (see figure 4-4b, 4-4c), prior to the graphene growth, which subsequently enhances the quality of graphene deposited by CVD. However, we notice that even though an optimization of the growth conditions of graphene has been employed, the D band is still visible ($I_D/I_G \sim 0.2$, in the case of HBr), which indicates that defects are still present in the graphene layers. We may associate the D band to defects such as point defects, roughness due to the high growth temperature, and/or due to the polycrystalline character of the graphene layer, as previously reported [97]. Furthermore, the quality of the graphene layers over the whole sample ($1 \times 1\text{ cm}^2$) was investigated using a line scan Raman spectroscopy (3 points separated by 1 mm). Figure 4-6d, 4-6e and 4-6f show the Raman spectra collected from the line scan on graphene films deposited on Ge(100) surface treated by HF, HCl and HBr solutions, respectively. From figure 4-6f, the measurements revealed almost similar Raman spectra between the 3 points confirming the high-quality and the homogeneity of

graphene layers grown on HBr treated surfaces. On these surfaces the average I_D/I_G ratio is ~ 0.2 . Such I_D/I_G ratio corresponds to a grain size (inter-defect distance) of 22.6 ± 2.9 nm as determined by the equation proposed by *Cançado et al.*[166]. However, in contrast to HBr treated surfaces, graphene layers with high concentration of defects were obtained in the cases of HF and HCl treated surface as shown by the Raman spectra in figure 4-6d ($I_D/I_G \sim 1.5$) and figure 4-6e ($I_D/I_G \sim 0.85$), respectively. To obtain more details on the surface morphology of the as-grown graphene layers following the 3 surface treatments, we performed SEM characterizations. The micrographs are shown in the figure 4-16 of the supplementary material. Accordingly, the graphene layers grown on HBr treated surfaces exhibited a good quality surface morphology with the presence of few graphene bilayers. In the case of HCl and HF treated samples, surface morphology quality of the as-grown layers is very poor. This is due to the formation of thermal pits that are clearly observable from the SEM images. These results are consistent with both the surface morphology analysis and the XPS characterization data and, clearly support our retained hypotheses on the mechanism of thermal pit formation on Ge (100) surfaces.

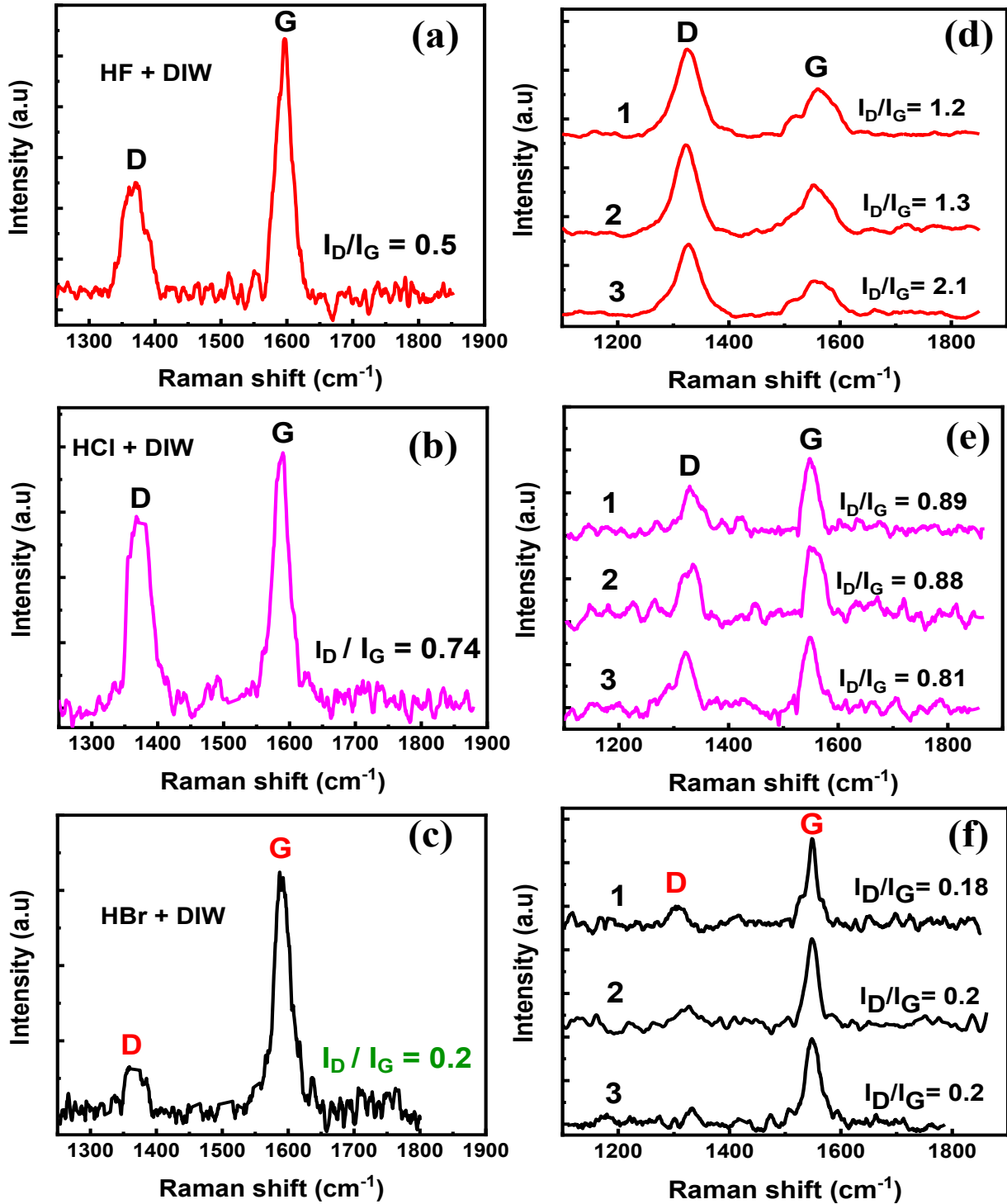


Figure 4-6: Raman spectra collected from the graphene layers grown on Ge (100) surfaces treated prior to the growth process by: (a) HF + DIW, (b) HCl + DIW, (c) HBr + DIW, and from line scans at 3 different points following these 3 surface treatments: (d) HF + DIW, (e) HCl + DIW, (f) HBr + DIW. Only D and G bands are shown for quality comparison.

4.5. CONCLUSION

We studied the graphene synthesis on germanium and investigated the impact of pit-like defects formation in Ge(100) surfaces on graphene quality. The formation of thermal pits was investigated for both Ge(100) and Ge(111) surfaces. We found that, for a given crystal orientation, the density and the areas of the pits depend on the annealing conditions (temperature and duration). The thermal pits on Ge(100) have a shape of an inverted four-sided pyramid, whereas on Ge(111) they are triangular shaped. Despite the different shapes of the pits on the two crystal orientations, their density was much higher on Ge(100) than on Ge(111), but they were much larger on the latter. This was explained in terms of free surface energy. The thermal pits were morphologically similar to those obtained in the case of preferential chemical etching of germanium or in the case of thermal evaporation of germanium native oxides. We showed that the pits are mainly due to the thermal evaporation of remained suboxides on the surface, as this was confirmed by SEM micrographs and XPS analysis. Surface treatment was also investigated. We uncovered that HBr treated surfaces, from which the native oxide and suboxides were efficiently removed, were pit-free. Furthermore, we demonstrated that the efficient removal of suboxides on the Ge(100) surfaces enables the growth of high-quality graphene with an I_D/I_G ratio as low as 0.2. This finding lays foundation for surface treatment suitable for the synthesis of high-quality graphene on Ge(100) in a reliable manner. Notably, our hypothesis of thermal pit impact on graphene quality was in an excellent agreement with the results of XPS and, morphology analysis and the quality of graphene layers determined by Raman spectroscopy.

4.6. Acknowledgment

The authors would like to thank H. Pelletier, G. Bertrand, and P.O. Provost for the technical help, Emmanuel Tetsi and Zavier Arias Zapata for scientific discussions, Ahmed Ayari for sample preparation, Schue Leonard and Richard Martel for their help with Raman measurements, the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and the Fonds de Recherche du Quebec-Nature et Technologies (FRQNT) for financial support. One of the authors (TMD) would like to acknowledge Arbour Foundation for funding support.

4.7. Supplementary materials

4.7.1. Experimental details

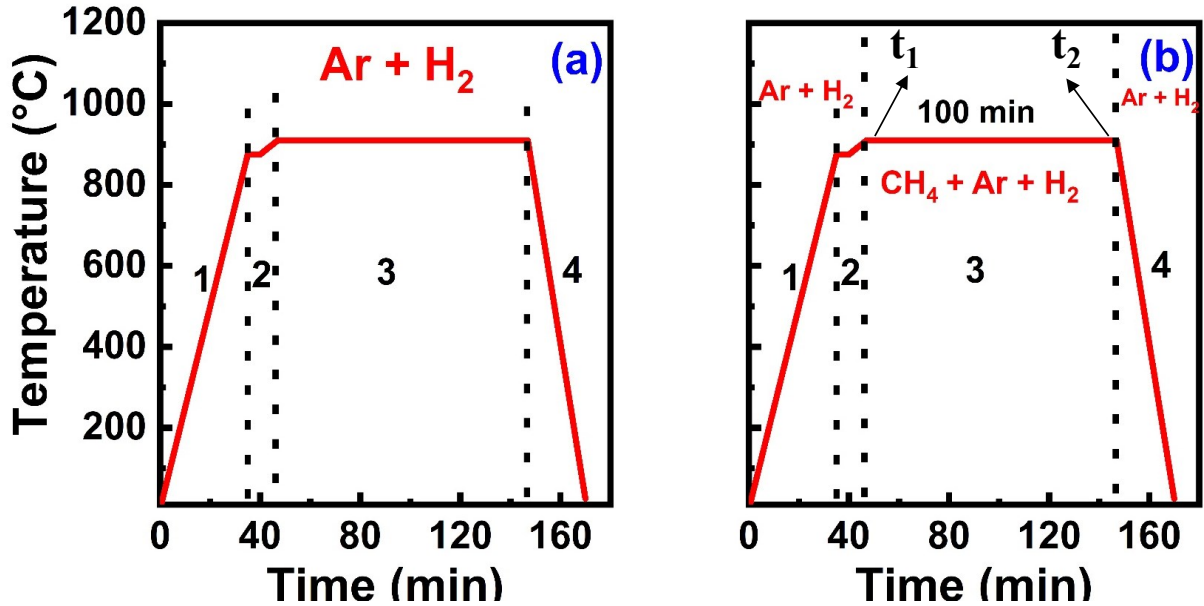


Figure 4-7 : Schematic illustrating: (a) Annealing process of substrates, (b) preparation of graphene films on Ge substrates by CVD

Figure 4-7 shows a schematic illustration of the annealing process of substrates for thermal pit formation and the preparation of graphene layers on Ge by CVD. The annealing process was performed under an ambient of argon and hydrogen. From figure 4-7, the regions 1, 2 and 4 are similar for both cases i.e. annealing process and the synthesis of graphene. Region 1, illustrates the ramp up of the temperature from room temperature to 875 °C with a rate of 25°C/min. In order to avoid a temperature overshoot, in the region 2, the rate of 5°C/min was used for the heating from 875 °C to the desired growth temperature (910°C in that case). Region 3 illustrates the annealing process at a fixed temperature of 910 °C for a duration of 100 min in figure 4-7a, while in figure 4-7b, it represents the graphene growth. In the latter, t_1 and t_2 are the times of the precursor (methane, CH_4) releasing in the system and the end of the growth, respectively. For both cases, the region 4 represents the cooling process of the sample which is performed under an ambient of argon and hydrogen.

4.7.2. Ge Substrates Annealing

Figure 4-8 shows the optical and electronic micrographs of the Ge substrate before annealing. From this figure, we can see that before annealing the Ge surface was defect-free. This confirms

that the thermal pits were formed during the annealing process. The substrates were supplied by Umicore and were dislocations free according to the supplier. Compared to the surfaces after annealing (presented in the manuscript), we can clearly see the formation of micrometer size pit-like defects on the Ge surfaces.

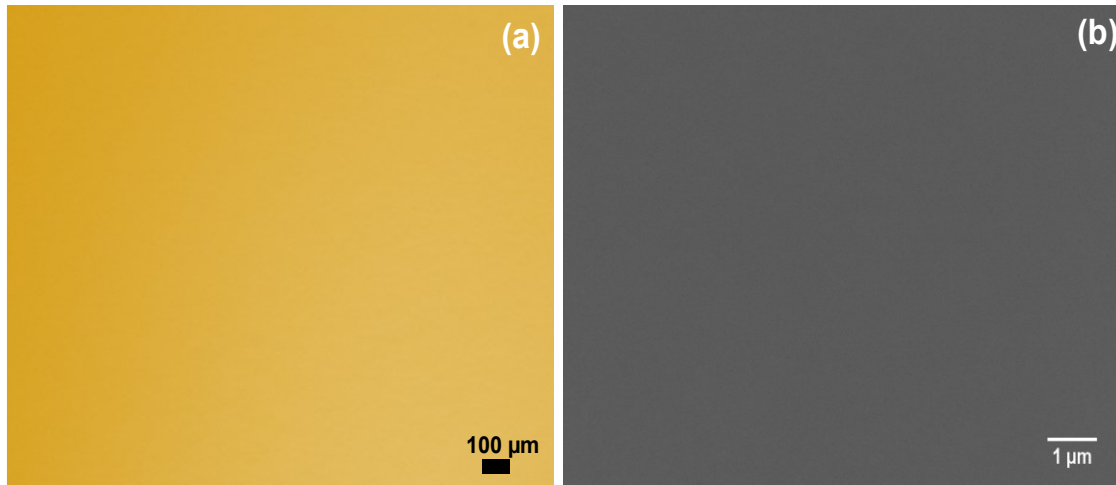


Figure 4-8 : Optical microscopy (a) and SEM (b) micrographs of Ge(100) substrate before annealing

Figure 4-9 illustrates the SEM image of an extended thermal pit formed on Ge(100) substrate after an annealing at 910 °C for 100 min. From this figure, in addition to the pits with a square base, we can notice that some thermal pits have a shape of an elongated inverted pyramid with a rectangular base. These elongated pits, like all the thermal pits in general, were randomly formed on the Ge(100) substrate.

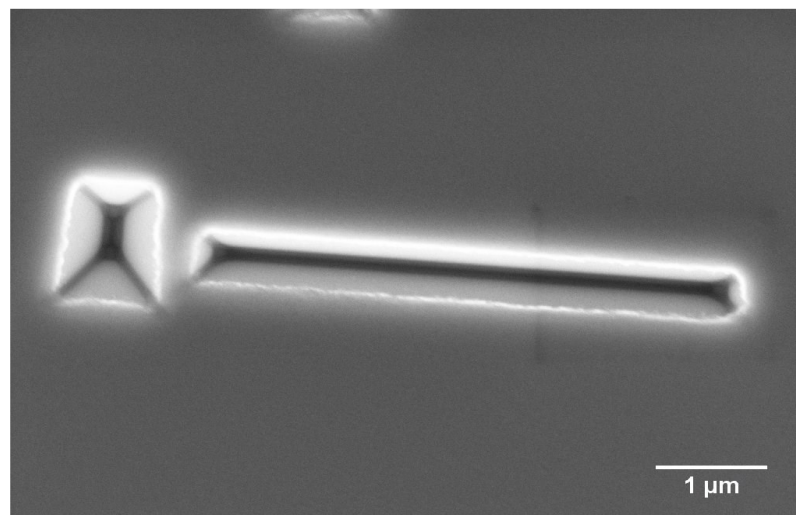


Figure 4-9: SEM image of an elongated thermal pit on Ge(100) after annealing at 910°C showing an inverted pyramid and a rectangular base.

Figure 4-10, shows optical and electronic micrographs of triangular thermal pits formed on Ge(111), showing wormlike structures. On the Ge (111), at the base of the triangular-shaped pit, we observed the formation of what is described as wormlike structures, which are connected to the triangular pits. We did not investigate into detail the formation of these structures in this paper. However, it is reported [133] that wormlike structures are initiated by the surface germanium impurities aggregates (GeO_2 particles left after the chemical cleaning, are most likely the impurities). Due to free surface energy criteria, the worms were only observed on the Ge(111) surfaces.

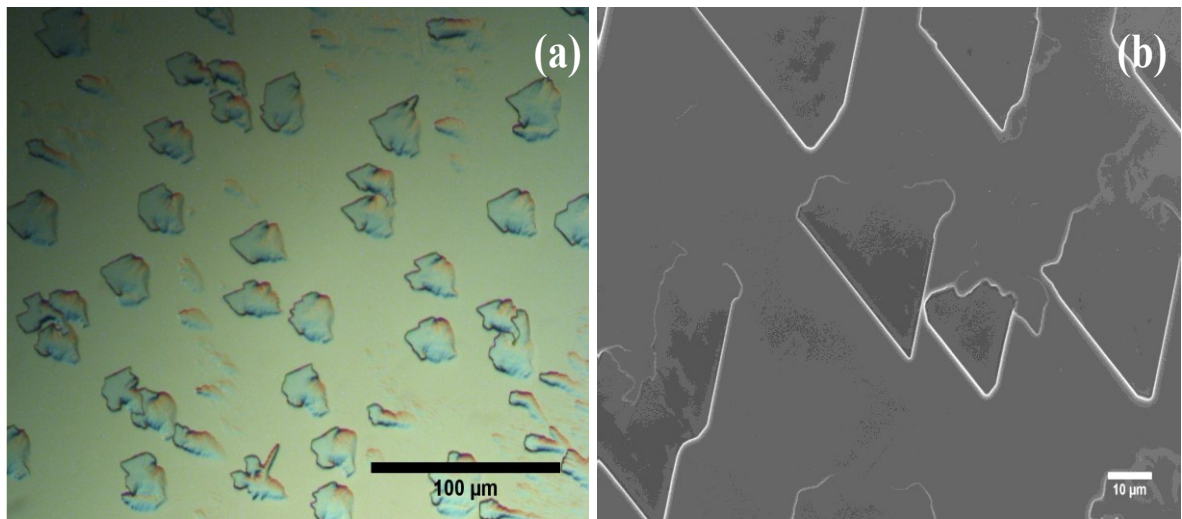


Figure 4-10: Optical microscopy (a) and SEM (b) images of thermal pits formed on Ge(111) after annealing at 910°C , showing wormlike structures

Figure 4-11a illustrates the 3D AFM topography of the pits formed on Ge(111) surfaces. From this figure, one can see clearly that the triangular pits are faceted, and the exposed sides are $\{001\}$ facets. At some annealing temperatures, we observed the simultaneous formation of pits and hillocks. In such situations, the triangular pits were formed at the top of hillocks. This is illustrated by the figure 4-11b and confirmed by the profile shown in figure 4-11c. From the profile of the pit shown in figure 4-11c, we can clearly see that the pit is formed at the top of a hillock.

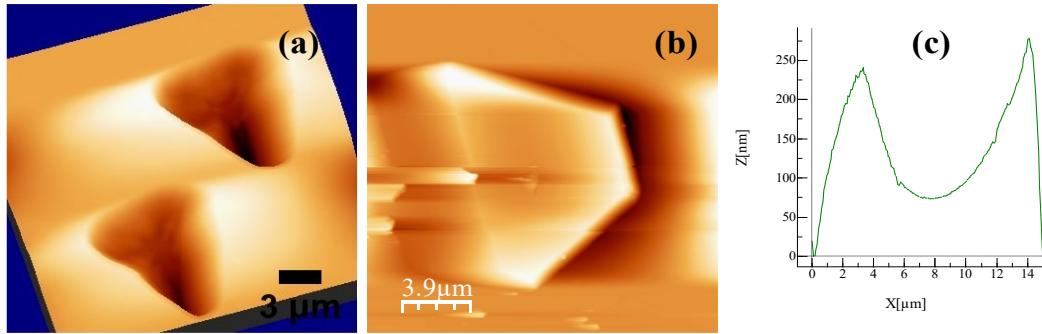


Figure 4-11: AFM images of thermal pits formed on Ge(111) after annealing at 910°C: (a) 3D topography showing the facets on a triangular pit, (b) a pit at the top of a hillock, (c) profile of the thermal pit shown in (b).

In Figure 4-12 are illustrated the arrangement of the atoms on the (111) and (100) surfaces. By examining the 2D projection of the most outward and the second layer of atoms shown in figure 4-12, we can see that, on the {111} surface, the removal of Ge atoms proceeds in steps at least two atoms deep. This is because the atoms directly below the outermost surface layer are single bonded to the bulk of the crystal; thus, they cannot be as stable as outermost surface atoms. Consequently, the rate of lateral motion of these diatomic steps is much greater than the rate of formation of atomic pits.

In the case of the {100} surfaces, the outermost atoms and those directly below are bonded in a similar way. The motion of atomic steps is therefore possible. The rate of formation of thermal pits or kinks, however, must be greater than in the case of the {111} surfaces, as this was confirmed by the experimental data presented in the manuscript.

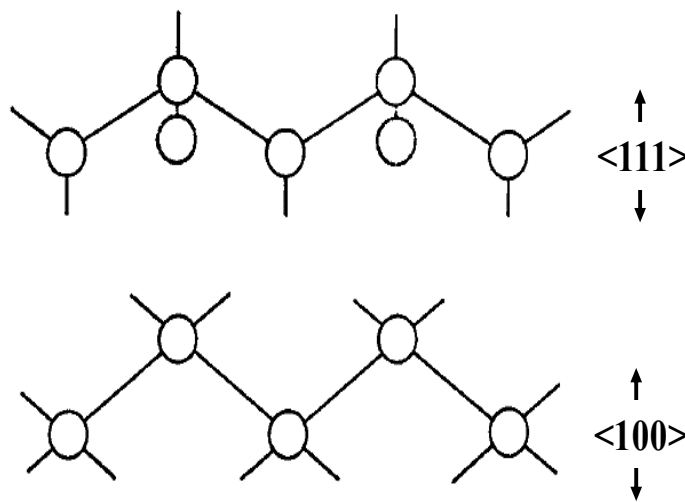


Figure 4-12: 2D projection of the outermost and the second layer of atoms (111) and (100) planes showing the bonding and relative position of the atoms [140].

Figure 4-13a shows high-resolution XPS spectrum of Ge 3d of a Ge surface after the de-passivation of the Br-terminated surface. From that figure, there is no peak related to the thin layer of GeBr observed on the HBr-treated surfaces as mentioned in the manuscript. Moreover, we can notice the appearance of the peak related to the suboxide Ge^{+2} (GeO). Figure 4-13b represents the area ratios of $\text{Ge}^{+x}/\text{Ge}^0$ ($x=1, 2, 3$) as a function of surface treatment. These ratios were determined from the XPS spectra. As shown by the analysis of XPS data, in all the etching chemistries used here (HF, HCl and HBr), the naturally grown GeO_2 (Ge^{+4}) is totally removed. However, the suboxides are not attacked in some treatment as shown by the figure 4-13b. By examining the $\text{Ge}^{+x}/\text{Ge}^0$ ratios, we can see clearly that HBr removes efficiently the native oxide including suboxides from the Ge surfaces. There is still a small amount of the chemically stable suboxide Ge^{+1} persisting after HBr treatment, but in a lower amount compared to HF and HCl treated surfaces.

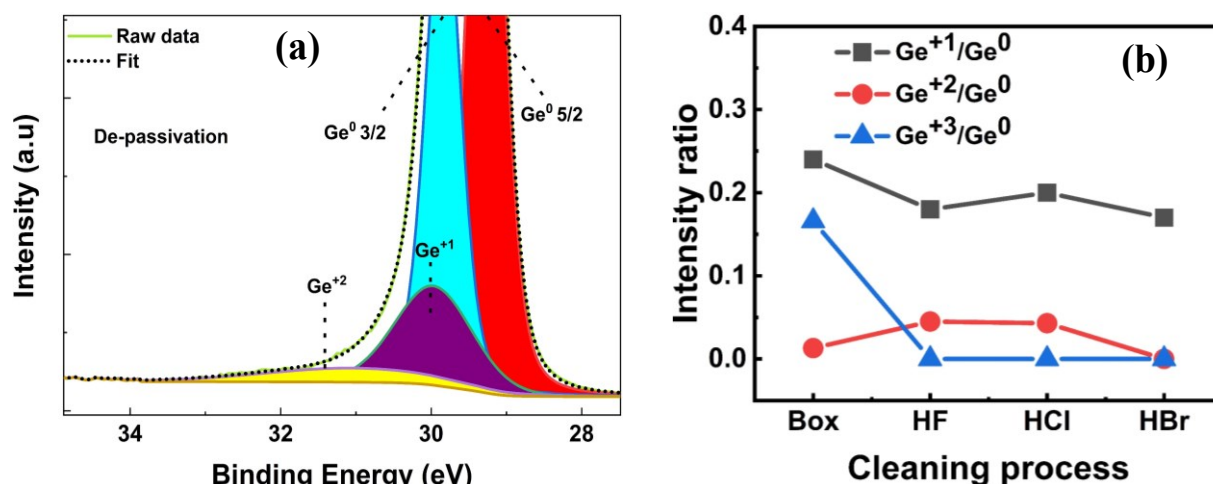


Figure 4-13: (a) High-resolution XPS spectrum of Ge 3d for a de-passivated Ge (100) surface after HBr treatment. (b) Area ratios of $\text{Ge}^{+x}/\text{Ge}^0$ ($x=1, 2, 3$) as a function of cleaning process. The ratios were extracted from XPS data

4.7.3. Graphene synthesis on Ge(100)

To determine the optimal growth conditions before the comparison study presented in the manuscript, graphene films were synthesized on Ge (100) at different growth duration ranging from 60 min to 140 min. The $\text{CH}_4:\text{H}_2$ flow ratio and the growth temperature were kept constant at 0.05 and 910 °C, respectively. Figure 4-14 shows the Raman spectra of the samples grown at different deposition time and their respective analysis. The films exhibited typical graphene features, i.e. the D-, G- and 2D band were positioned at $\sim 1345 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 1570 \text{ cm}^{-1}$ and $\sim 2670 \text{ cm}^{-1}$, respectively. We observe that, the graphene samples deposited for 100 min present the

lowest defects ($I_D/I_G = 0.2$) and the lowest FWHM of the 2D band ($46 \pm 0.9 \text{ cm}^{-1}$). The intensity ratio of the 2D and G-bands is inversely related to the FWHM of the 2D band (see figure 4-14b), whereas the I_D/I_G ratio is directly related to the FWHM of the 2D band (see figure 4-14c). Moreover, the I_{2D}/I_G ratio and the FWHM of the 2D-band show that the graphene films grown with the time deposition of 100 min are monolayers.

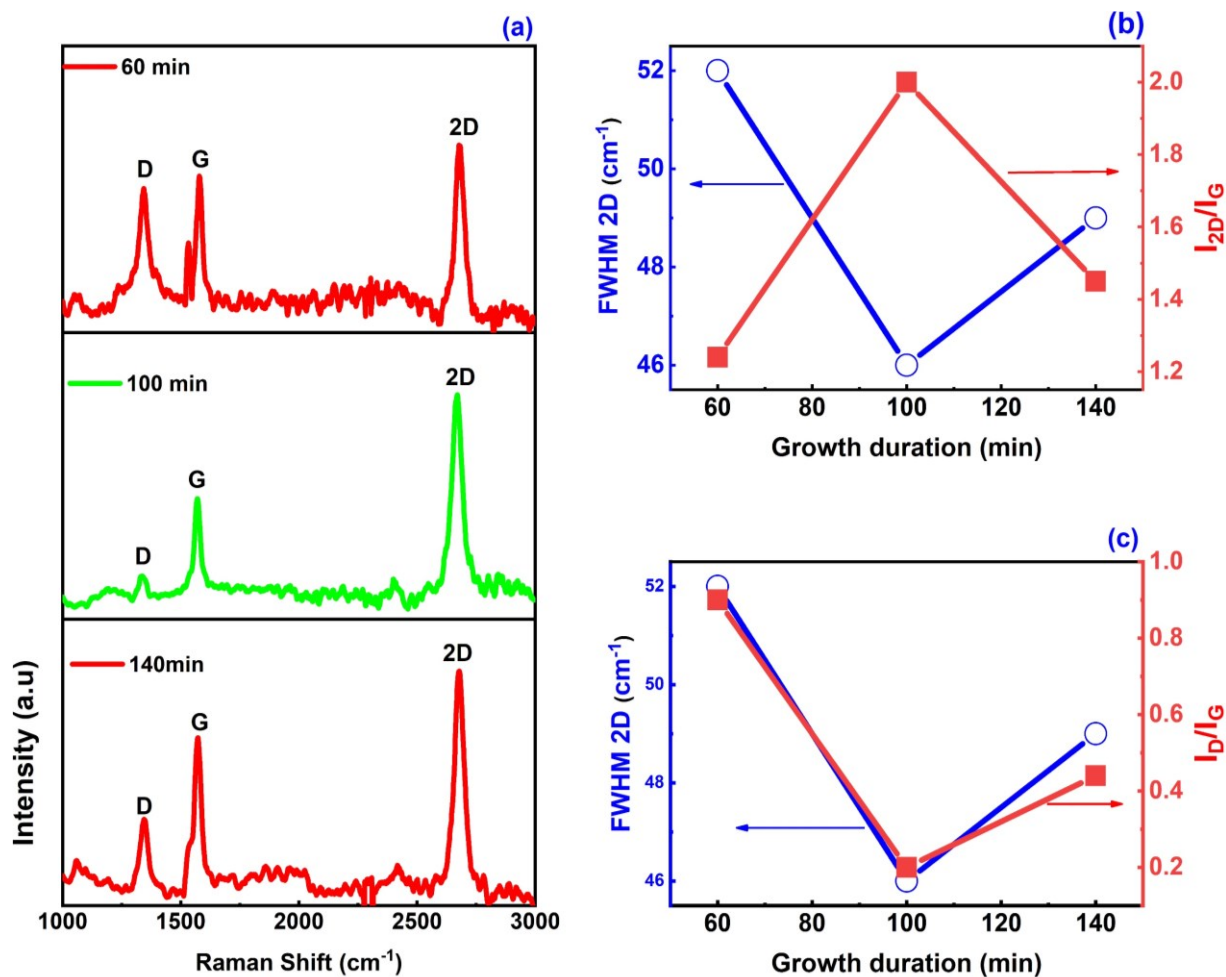


Figure 4-14: (a) Raman spectra of graphene synthesis on Ge (100), using different growth duration, (b) FWHM of the 2D band and the intensity ratio of the 2D and G bands as a function of the growth duration, (c) FWHM of the 2D band and the intensity ratio of the D and G bands as a function of the growth duration.

After the time deposition, the $\text{CH}_4:\text{H}_2$ flow ratio was optimized. We synthesized graphene layers at different flow ratios ranging from 0.037 to 0.087, keeping constant the time deposition at 100 min and the temperature at 910 °C. Figure 4-15 shows the Raman spectra of the graphene samples grown at different $\text{CH}_4:\text{H}_2$ flow ratios. From this figure we can see that the sample grown at a flow ratio of 0.053 exhibits the best quality of graphene i.e. lowest defects (I_D/I_G)

and the highest I_{2D}/I_D . At that flow ratio, the FWHM of the 2D band is as low as $46 \pm 0.9 \text{ cm}^{-1}$. However, when the graphene synthesis was performed with a $\text{CH}_4:\text{H}_2$ flow ratio of 0.037, we did not observe graphene growth on the Ge (100) surfaces.

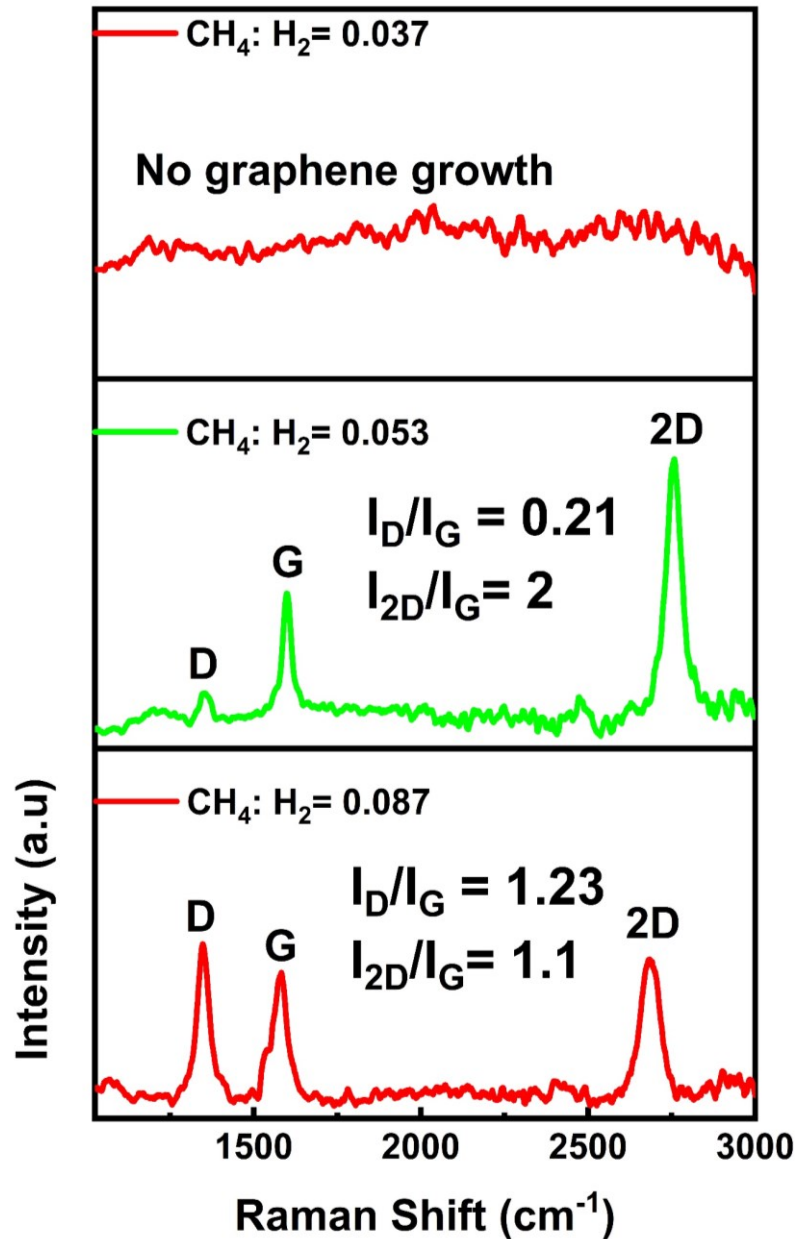


Figure 4-15: Raman spectra of graphene synthesis on Ge(100) using different $\text{CH}_4:\text{H}_2$ flow ratios. The FWHM of the 2D band were 46 cm^{-1} and 66 cm^{-1} for growth at 0.053 and 0.087 flow ratios, respectively.

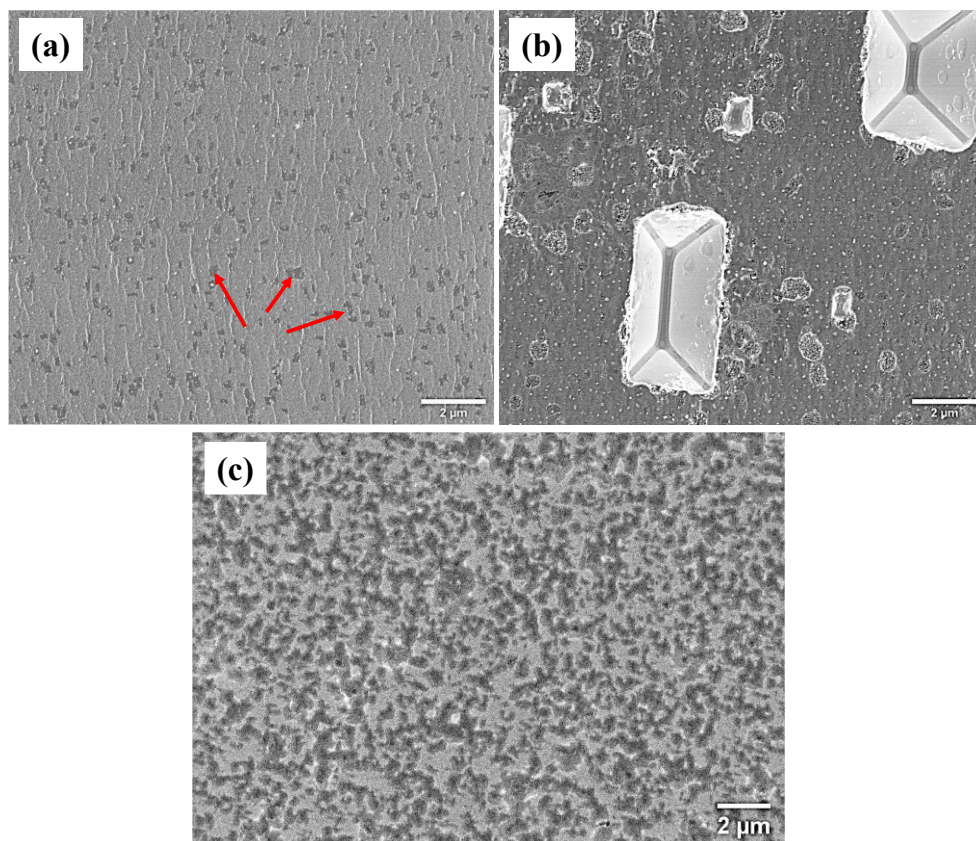


Figure 4-16 : SEM micrographs of as-grown graphene layers on Ge (100) following 3 different surface treatments: (a) HBr, (b) HCl, (c) HF. The red arrows in (a) indicate bilayers. Thermal pits are formed on the HCl and HF treated surfaces, which explain the very poor quality of the graphene layers in these 2 cases.

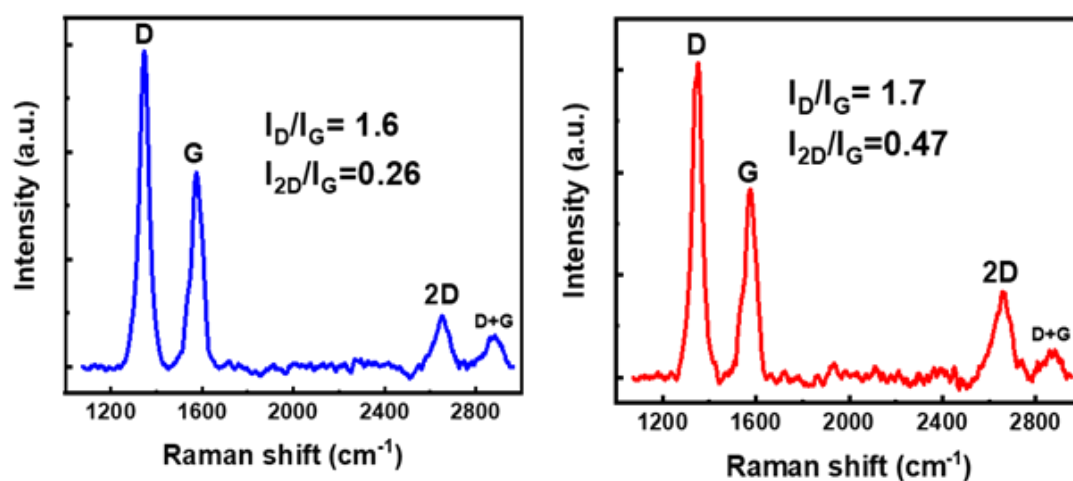


Figure 4-17 : Full-Raman spectra of graphene on Ge (100) grown at 910 °C collected from regions inside the thermal pits. The high intensity of the D band is ascribed to the high surface roughness induced by the thermal pits. The high roughness leads to the formation of disordered sp^3 bonded carbon, amorphous C and turbostratic structures.

5. Chapitre V ARTICLE: Développement d'une nouvelle approche d'épitaxie hybride pour la croissance de matériaux III-V de haute qualité

5.1. Avant-propos

Auteurs et affiliations :

Thierno Mamoudou Diallo, Alex Brice Pougoué Mbeunmi, Mohamed El-gahouchi, Mourad Jellite : Étudiants au doctorat à la faculté de génie de l'université de Sherbrooke, Laboratoire Nanotechnologies Nanosystèmes (LN2) - CNRS UMI-3463 Institut Interdisciplinaire d'Innovation Technologique (3IT), Université de Sherbrooke, 3000 Boulevard Université, Sherbrooke, J1K OA5 Québec, Canada;

Mohammad Reza Aziziyan, Roxana Arvinte: Stagiaires postdoctoraux à l'université de Sherbrooke, Laboratoire Nanotechnologies Nanosystèmes (LN2) - CNRS UMI-3463 Institut Interdisciplinaire d'Innovation Technologique (3IT), Université de Sherbrooke, 3000 Boulevard Université, Sherbrooke, J1K OA5 Québec, Canada;

Richard Arès, Simon Fafard, Abderraouf Boucherif : Professeurs à la faculté de génie de l'université de Sherbrooke, Laboratoire Nanotechnologies Nanosystèmes (LN2) - CNRS UMI-3463 Institut Interdisciplinaire d'Innovation Technologique (3IT), Université de Sherbrooke, 3000 Boulevard Université, Sherbrooke, J1K OA5 Québec, Canada.

Date d'acceptation : 01 Avril 2019

État de l'acceptation : version finale publiée

Revue : Journal of Vacuum Science and Technology B (JVSTB)

Référence : [167]

Note : cet article a été un **choix de l'éditeur (Editor's pick)**

Titre français : Technique d'épitaxie hybride pour la croissance de matériaux de haute qualité : cas des couches d'AlInAs et GaInAs sur des substrats d'InP.

Contribution au document : Ma contribution à cet article inclut la croissance épitaxiale des couches, particulièrement AlInAs, leurs caractérisations, l'analyse des résultats présentés, la

rédaction du manuscrit et l'ensemble des processus de soumissions et de révisions. Cet article contribue à la thèse en développant une nouvelle approche d'épitaxie hybride pour la croissance de matériaux de haute qualité (faible dopage résiduel, bonnes propriétés cristallines et optiques). Cette nouvelle approche, combinant à la fois des sources solides et gazeuses, a été développée compte tenu de la difficulté de croître certains matériaux sensibles tels que AlInAs et GaInAs avec les techniques standards. D'autre part, même si la méthode VdWE est adaptée pour la croissance des matériaux à fort désaccord de paramètre de maille, nous avons besoin d'une technique d'épitaxie permettant d'obtenir des matériaux avec de bonnes propriétés optiques et électriques. L'approche hybride a été également développée dans cette optique. Nous avons démontré pour la 1^{ère} fois, qu'en combinant des sources solides et gazeuses comme précurseurs du groupe III, on peut obtenir des matériaux III-V d'excellente qualité. Les cas d'AlInAs et GaInAs sur substrats d'InP ont été présentés dans ce papier.

Résumé français :

La qualité et les propriétés des films épitaxiaux sont fortement liées au type de réacteur et à la nature des sources des précurseurs. Ces paramètres peuvent imposer des limites telles que le dopage résiduel, la netteté de l'interface, la formation d'amas, la séparation de phase et l'homogénéité des couches. Nous avons mis en œuvre une technique d'épitaxie hybride qui utilise, simultanément, des sources solides et gazeuses comme précurseurs du groupe III. Le système combine le rendement élevé et la versatilité des sources gazeuses ainsi que la haute pureté des sources solides. En utilisant cette technique, nous avons démontré avec succès la croissance épitaxiale des couches $\text{Al}_{0.48}\text{In}_{0.52}\text{As}$ et $\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}$ sur InP (001) avec des propriétés intéressantes, comparées aux couches épitaxiales crues par des techniques plus standard (CBE, MOCVD, MBE). Pour la croissance d'AlInAs, TriMethylIndium (TMIn) et aluminium solide (Kcell) ont été utilisés, respectivement, comme les précurseurs d'In et d'Al. Dans le cas de GaInAs, TriEthylGallium (TEGa) et indium solide (Kcell) ont été utilisés respectivement comme les précurseurs de Ga et d'In. L'arsine (AsH_3) thermiquement craquée a été utilisée comme le précurseur d'As (groupe V) pour les deux alliages. Les couches épitaxiales d'AlInAs et de GaInAs crues à une température de 500 °C ont montré des surfaces homogènes avec une rugosité RMS de 0,2 nm et 1 nm, respectivement. Des désaccords de maille de 134 ppm pour AlInAs, et de -96 ppm pour GaInAs, ont été déterminés à partir des mesures de

diffraction des rayons X à haute résolution (HR-XRD). Les diffractogrammes X ont montré un grand nombre d'oscillations de Pendellösung indiquant la haute qualité cristalline des couches. Une largeur à mi hauteur (FWHM) de 18,5 arcs a été obtenue pour les couches de GaInAs, alors que la cartographie HR-XRD d'un wafer de 2 pouces a confirmé une excellente homogénéité du désaccord de maille (un écart type de 0,026%). Des dopages résiduels aussi bas que $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ pour les couches AlInAs, et $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, pour celles de GaInAs ont été obtenus. L'analyse des spectres de photoluminescence (PL) à 20 K a résulté à des FWHM de 8 meV pour AlInAs, et 9,7 meV pour GaInAs, démontrant une très bonne qualité optique des couches épitaxiales. En outre, nous avons étudié les effets de la température de croissance et de la pression d'AsH₃ sur les propriétés des couches épitaxiales. Nous avons également discuté des conditions optimales pour la croissance des couches de haute qualité d'Al_{0,48}In_{0,52}As et de Ga_{0,47}In_{0,53}As sur InP (001) en utilisant cette technique d'épitaxie hybride.

Hybrid Epitaxy Technique for the Growth of High-Quality AlInAs and GaInAs Layers on InP Substrates

Thierno M. Diallo^{a, b, †}, Alex B. Pougoué M.^{a, b, †}, M. El-Gahouchi^{a, b}, M. Jellite^{a, c}, R. Arvinte^{a, c}, M. R. Aziziyan^{a, b}, R. Arès^{a, c}, S. Fafard^{a, b}, A. Boucherif^{a, c, *}

^a Interdisciplinary Institute for Technological Innovation (3IT), CNRS UMI-3463, Université de Sherbrooke, 3000 boul. de l'Université, Sherbrooke, Québec J1K 0A5, Canada

^b Department of Electrical and Computer Engineering, Faculty of Engineering, Université de Sherbrooke, 2500 boul. de l'Université, Sherbrooke, Québec, J1K 2R1, Canada

^c Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Université de Sherbrooke, 2500 boul. de l'Université, Sherbrooke, Québec, J1K 2R1, Canada

[†] Theses authors contributed equally to this work.

* Corresponding author Email: Abderraouf.boucherif@usherbrooke.ca

The quality and properties of epitaxial films are strongly determined by the reactor type and the precursor source phase. Such parameters can impose limitations in terms of background doping, interface sharpness, clustering, phase separation and homogeneity. We have implemented a hybrid epitaxy technique that employs, simultaneously, vapor and solid sources as group III precursors. The system combines the high throughput and the versatility of gas sources as well as the high purity of solid sources. Using this technique, we successfully demonstrated epitaxial growth of Al_{0.48}In_{0.52}As and Ga_{0.47}In_{0.53}As layers on Fe-doped semi-insulating InP (001) substrates with interesting properties, compared to the epilayers grown by more standard techniques (CBE, MOCVD, MBE). For AlInAs growth, TriMethylIndium (TMIn) and solid Aluminum were used as In and Al precursors, respectively. In the case of GaInAs, TriEthylGallium (TEGa) and solid Indium were used respectively as Ga and In precursors. Thermally cracked arsine (AsH₃) was used as As (group V) precursor for both alloys. The AlInAs and GaInAs epilayers grown at temperature of 500 °C exhibited featureless surfaces with RMS roughness of 0.2 nm and 1 nm, respectively. Lattice mismatch is of 134 ppm, for AlInAs, and -96 ppm, for GaInAs, were determined from HR-XRD patterns and showed a large number of Pendellösung fringes, indicating a high crystalline quality. A FWHM of 18.5 arcs was obtained for GaInAs epilayers, while HR-XRD mapping of a full 2-inch wafer confirmed a viable lattice mismatch homogeneity (standard deviation of 0.026%) for as-grown layers. We observed room-temperature background doping values as low as $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, for AlInAs, and $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, for GaInAs. Analysis of the PL spectra at 20 K showed FWHM of 8 meV, for

AlInAs, and 9.7 meV, for GaInAs, demonstrating a very good optical quality of the epilayers. In addition, we have investigated the effects of the growth temperature and of the arsine pressure on epilayers properties. We also discuss the optimum conditions for the growth of high quality Al_{0.48}In_{0.52}As and Ga_{0.47}In_{0.53}As layers on InP (001) substrates using this hybrid epitaxy technique.

Keywords: Hybrid epitaxy, AlInAs, GaInAs, High-resolution X-ray diffraction, Photoluminescence, AFM, growth temperature

5.2. INTRODUCTION

The lattice-matched growth of Al_{0.48}In_{0.52}As and Ga_{0.47}In_{0.53}As (hereafter AlInAs and GaInAs) compound semiconductors on InP substrate is feasible, which makes them quite compatible. These ternary alloys are of great interest for fabrication of electronic and optoelectronic devices [168] such as HEMTs, avalanche photodiodes (APD) and lasers. For example, AlInAs has been investigated for replacing InP as the multiplication layer in APD, since, compared to InP, it has larger band gap, higher ionization ratio, better thermal stability and lower excess noise characteristics [169], [170]. On the other hand, GaInAs is attractive due to its high electron mobility, peak velocity [171], [62], [172], high absorption coefficient and direct band gap. Various techniques such as molecular-beam epitaxy (MBE), Metal-Organic Chemical Vapour Deposition (MOCVD) and Chemical beam epitaxy (CBE) have been employed for epitaxial growth of high quality AlInAs and GaInAs layers on InP substrates. However, growth of epilayers with sharp interfaces is relatively difficult, compared to the commonly used AlGaAs/GaAs heterostructure, which is known to have an ideal interface [173], [174], [175], [176]. In the case of AlInAs alloy, obtaining epitaxial layers with good structural, optical and electrical quality is complicated, partially due to the difference in bond strength between In-As and Al-As, and partially due to carbon (C) and oxygen (O) contaminations [177]. The difficulties for the growth of GaInAs epilayers are associated with the inhibition of TriEthylGallium (TEGa) decomposition by Indium (In), the spinodal decomposition and the sensitivity of alloy composition to growth temperature [171]. Since some of these problems are directly related to the reactor type and the precursor source phase, several studies focused on the epitaxial growth of AlInAs and GaInAs on InP substrates using either vapor sources (e.g. MOCVD, CBE and others) [171], [178], [64] or solid sources (e.g. MBE) [179], [180]. In this

respect, effects of growth conditions on material properties and epilayer surface morphology have been extensively investigated [181], [182], [183], [184], [185]. These studies revealed the challenges that must be overcome as well as the optimized parameters that must be undertaken, to attain conditions for growing high quality AlInAs and GaInAs layers using solid or vapor sources. It is reported that growth temperature, V/III ratio, and the precursor's nature are the crucial parameters that determine the overall quality of epitaxial layers. For instance, applying an improper growth temperature could lead to formation of clusters and high density of point defects that ultimately will degrade the structural, electrical and optical properties of the grown epilayer [181].

While using solid sources should alleviate high background doping and interface sharpness issues, clustering and phase separation are still challenging issues in this system. On the other hand, vapor sources offer a better homogeneity of grown layers, compared to solid sources, although a high background doping [186], [187], is found. The foregoing discussion underlies that growth of high quality AlInAs and GaInAs epilayers still suffer from some unresolved issues when only solid or vapor sources are used. Whereas, using individual vapor or solid sources were widely explored, to our knowledge, no hybrid growth technique that combines the two solid and gas sources have been explored.

In this work, we have investigated epitaxial growth of AlInAs and GaInAs layers on InP substrates using a hybrid epitaxy technique that uses, at the same time, solid and gas sources as group III, and hydride as group V. The main objective was to combine the high throughput and versatility of gas sources with the high purity (required for critical layers) of solid sources to obtain high quality films with sharp interfaces and low background doping. We discuss the effects of growth parameters on the surface morphology as well as the structural and the optical properties of AlInAs and GaInAs layers grown using this hybrid technique.

5.3. EXPERIMENTAL DETAILS

The epitaxial growth was carried out in a modified VG Semicon VG90H Chemical Beam Epitaxy (CBE) reactor equipped with both solid and gas precursors sources. The growth chamber is equipped with a reflection high energy electron diffraction (RHEED) monitoring system that was used to record the *in-situ* RHEED pattern evolution during growth process. All the samples studied in this work were grown on epi-ready, Fe-doped, semi-insulating and double-side polished (001) InP substrates (from AXT Inc., USA). For the growth of the epilayers

by hybrid epitaxy technique, TriMethylIndium (TMIn) and TriEthylGallium (TEGa) were used as gas sources, while Al and In were employed as solid sources (i.e. group III precursors). In the case of AlInAs and GaInAs epilayers grown by CBE technique (data presented in supplementary materials), TriEthylAluminium (TEAl), TMIn and TEGa were used as group III gas precursors. High purity (6N5) thermally cracked arsine (AsH_3) at 950°C , was used as As precursor (i.e. group V precursor). TMIn and solid In sources were used, respectively, for hybrid growth of AlInAs and GaInAs epilayers. The In and Al effusion cells were calibrated in order to determine the growth rate. The used reactor is equipped with a cryopanel, which is cooled by liquid nitrogen, and the system is pumped by a 2500 l/s turbo. The background pressure of the reactor is 1×10^{-7} Torr. However, during the growth, the pressure in the chamber was 1×10^{-4} Torr. The growth temperature (T_g) was monitored by thermocouple and ABES (Absorption Band Edge Spectroscopy) thermometry. For the epitaxial growth of AlInAs epilayers, $1 \times 1 \text{ cm}^2$ InP substrates were mounted on Molybdenum (Mo) blocks. However, for the GaInAs growth, the InP substrates were In-soldered on Mo blocks, to prevent any temperature shifts during the process, since it is known that this alloy is very sensitive to the temperature variations [171]. Prior to growth, a thermal cleaning of the InP substrate, at 540°C for 5 minutes under an AsH_3 overpressure, was adopted to desorb the native oxide from the surface. In the case of AlInAs, we varied the AsH_3 pressure in the range 3-40 Torr to investigate the V/III ratio effect on structural and morphological properties of epilayers. To calibrate the lattice mismatch of both alloys, we changed the gas pressure, while keeping all the other growth parameters constant.

The epilayers morphology was characterized by optical microscopy in Nomarski differential interference contrast (DIC) configuration and atomic force microscopy (AFM) using a Veeco Instruments Nanoscope IIIa. The structural properties such as lattice mismatch, XRD linewidth, epilayer composition, GaInAs epilayer uniformity, and thickness were investigated by a Philips Analytical High-resolution X-ray diffraction (HR-XRD) system. The HR-XRD measurements were performed around the InP (100) symmetry. Samples were exposed to an incident beam of $\text{Cu K}\alpha_1$ radiation and the (004) reflection detected from the samples was used to analyze the rocking curve Bragg peak separations. Based on the peak's separations, we determined the structural properties of the epilayers. Low-temperature photoluminescence (LTPL) spectra were collected at 20 K by exciting the samples with a diode laser emitting at a wavelength of 532 nm. The LTPL signal of AlInAs epilayers was detected using a Hamamatsu

R9268 photomultiplier that was effective in the wavelength range 185-1010 nm. Then, the LTPL signal of GaInAs epilayers was collected with an InAs EG&G detector, effective in the wavelength range 1.5-3.5 μm . Hall effect (HE) measurements in Van der Pauw configuration were performed to determine the epilayers background doping. Surface and interface depletion corrections of free carrier density were performed in order to obtain accurate value of the carrier concentration [188].

5.4. RESULTS AND DISCUSSION

5.4.1. Sources calibration

Fig. 5-1 shows the growth rate as a function of effusion cells temperature, for Al cell (fig. 5-1a) and In cell (fig. 5-1b). To calibrate Al and In effusion cells, respectively, AlAs layers were grown on GaAs (001) substrates at a growth temperature (T_g) of 565 $^{\circ}\text{C}$, and InP layers were grown on InP (001) substrates at $T_g = 530$ $^{\circ}\text{C}$. Thus, the growth rates were determined as a function of effusion cell temperatures.

As it can be seen in Fig. 5-1, for either cell, the growth rate increased exponentially with the cell temperature. Such a non-linear behavior, also known as thermo-ionic phenomenon, has been described by Hertz-Knudsen or Claapeyron law [189]. During the epitaxial growth of AlInAs and GaInAs layers, the effusion cell temperatures were kept at 1050 $^{\circ}\text{C}$, for Al cell, and 866 $^{\circ}\text{C}$, for In cell. This led to a growth rate of 0.4 $\mu\text{m}/\text{h}$ for AlInAs layers and 1.25 $\mu\text{m}/\text{h}$ for GaInAs layers. Note that beam flux measurements were not available in order to assess periodically the equivalent beam pressure of the effusion cells in this study. Such beam flux measurements, RHEED oscillation measurements, and/or X-ray diffraction on calibration of superlattices would have help to quantify potential cell depletion effects, but for the present study, the effusion cell depletion effects remain a potential source of uncertainty. However, it is expected that our results (fig. 5-2a, Fig. 5-8) are not significantly affected by the effect of effusion cells depletion on alloy composition.

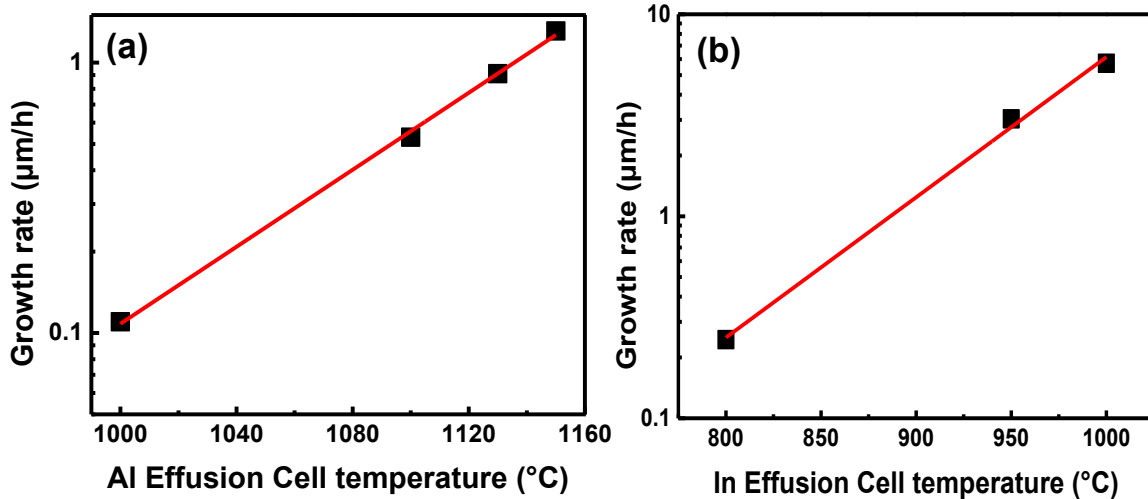


Figure 5-1: (color online) Effusion cells calibration for (a) Al cell during AlAs/GaAs growth at $T_g = 565^{\circ}\text{C}$ and (b) In cell during InP/InP growth at $T_g = 530^{\circ}\text{C}$.

5.4.2. Growth of $\text{Al}_{0.48}\text{In}_{0.52}\text{As}$ layers

5.4.2.1. Growth conditions

The effect of T_g and AsH_3 pressure on structural and morphological properties were investigated. To study the impact of T_g , the AsH_3 pressure was fixed at 10 Torr, while the T_g was varied in the range 470-550 $^{\circ}\text{C}$. The effect of AsH_3 pressure was studied by varying the pressure in the range 3-40 Torr while keeping the T_g fixed at 500 $^{\circ}\text{C}$.

Fig. 5-2a shows the lattice mismatch and the surface roughness (RMS) of AlInAs layers as a function of T_g , while AsH_3 pressure was fixed. As it can be seen in fig. 5-2a, the tensile strain of $\text{Al}_{0.48}\text{In}_{0.52}\text{As}$ epilayers increases with T_g . This could be attributed to an increase in Al composition with the increase in T_g , since the XRD data show a decrease in In concentration, from 51.7% (at 470 $^{\circ}\text{C}$) to 50.4% (550 $^{\circ}\text{C}$), in the AlInAs alloy [see supplementary data, fig. 5-14a].

The reduction in In concentration, can be related to a temperature-dependent desorption of In atoms from the epilayer surface. The desorption of In atoms from AlInAs surface at a $T_g \sim 530^{\circ}\text{C}$ has been previously reported [64], [58]. Another mechanism associated with material growth at high T_g , reported by *Welch et al.* [56], is the desorption of As atoms from the AlInAs surface, which results in formation of As vacancies. However, the overall effect of As vacancies on the lattice mismatch would be very small and could not be considered as the main reason for the observed lattice mismatch for the samples grown at high T_g [52]. Therefore, we consider that the dominant mechanism behind this lattice mismatch increase with T_g is In desorption. In

Fig. 5-2a, the RMS roughness of layers show an increase with the increase in T_g (range 490-550 °C). However, in the range of 490-510 °C, the RMS roughness is almost insensitive to the T_g . Moreover, at T_g in the range of 470-490 °C, the RMS roughness decreases with increasing T_g . Thus, in the T_g range of 490-510 °C we found the smallest RMS, which corresponds to a low lattice mismatch observed previously. Based on fig. 5-2a, we can deduce that the AlInAs epilayers have good crystalline quality and low strain. Besides, a low surface roughness can be achieved when growing AlInAs epilayers in the T_g range of 490 -510 °C. In such a range (490-510 °C), the lattice mismatch and the RMS values varied from 354 ppm to 382 ppm and from 0.2 nm to 0.26 nm, respectively.

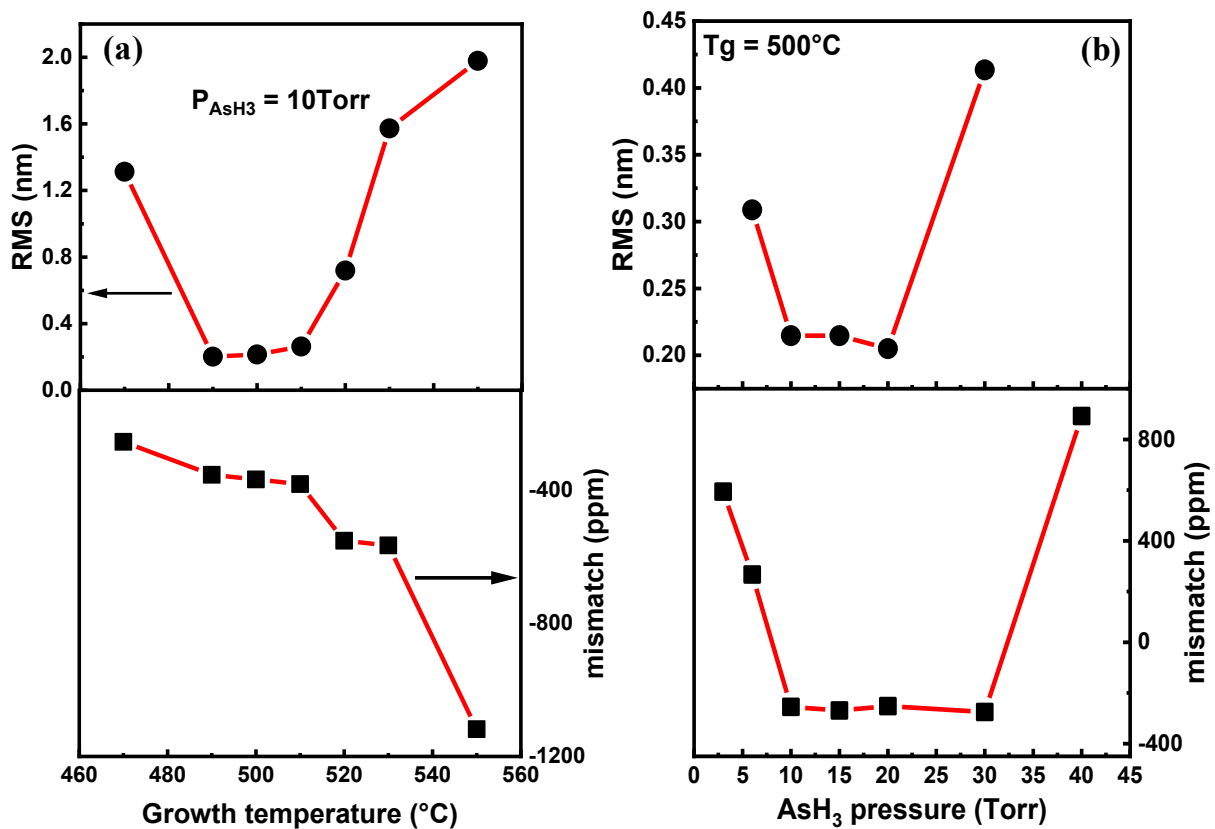


Figure 5-2 : (color online) Lattice mismatch and surface roughness (RMS) of AlInAs layers as a function of (a) T_g and (b) AsH_3 pressure.

Fig. 5-2b shows the Lattice mismatch and RMS roughness variations as a function of AsH_3 pressure at fixed T_g . We can see that the lattice mismatch and RMS as a function of AsH_3 pressure show three distinct behaviors, which can be divided in three regions, i.e. between 3-10 Torr (region I), 10-20 Torr (region II) and 30-40 Torr (region III).

In region I, both the lattice mismatch and the RMS values decreased with increasing the AsH₃ pressure. It is plausible to consider that under these growth conditions, increasing the AsH₃ pressure prevents the In desorption, hence In-rich epilayers with improved crystalline and morphological properties were obtained. A similar trend has been reported in the literature [56], [190], [52].

In region II, lattice mismatch and RMS values were not affected by the AsH₃ pressure changes, as they just varied from 252 ppm to 264 ppm and from 0.2 nm to 0.21 nm, respectively. This suggested that in this region an increase in AsH₃ pressure will not lead to formation of localized strain at heterointerfaces [190], [52].

In region III, the lattice mismatch and RMS values show an abrupt increase with increasing AsH₃ pressure. The epilayers in this region are Al-rich except for the one at 40 Torr (see supplementary data, fig. 5-14b). The increase of lattice mismatch and RMS roughness with AsH₃ pressure can be attributed to the AsH₃ overpressure, which can decrease the surface mobility of Al and In cations, causing their clustering into In- and Al-rich regions [190]. Welch *et al.* and Yoon [56], [190], [57] studied the epitaxial growth of Al_{0.48}In_{0.52}As layers on InP substrate under AsH₃ overpressure conditions and they observed presence of minimum dips in the crystalline dependence on AsH₃ pressure. However, no minimum dips were observed in our study. Nevertheless, our study reveals that by applying an AsH₃ pressure in the range 10-20 Torr during the growth, Al_{0.48}In_{0.52}As epilayers with low strain and low RMS roughness can be obtained. It is worth to note that, from the guide-to-the-eye of Fig. 5-2b, another sample at a 7 Torr AsH₃ pressure would be expected to lead to a minimum lattice mismatch, but we did not dedicate the effort of growing an additional sample under such condition in the present study.

5.4.2.2. Crystalline properties

Based on the Al source calibration curve and the study of the growth temperature and AsH₃ pressure effects, the following growth conditions were applied to calibrate the TMIn pressure and lattice mismatch: Al effusion cell temperature = 1050°C, T_g = 500°C and AsH₃ pressure = 10 Torr.

Fig. 5-3a shows the lattice mismatch calculated as a function of TMIn pressure. As it can be seen, the lattice mismatch varies linearly with the TMIn pressure in the range 0.53-0.56 Torr. It also seems there might be a bowing trend between lattice mismatch and TMIn pressure (fig. 5-3a). Nevertheless, a minimum lattice mismatch has been accurately predicted using a

linear variation (see fig. 5-3b). Furthermore, within the investigated TMIn pressure range, the lattice mismatch changed from negative (tensile strain) to positive (compressive strain). This allows a direct adjustment of the In fraction in the alloy composition, therefore establishes a better control over the whole process for lattice mismatch calibration.

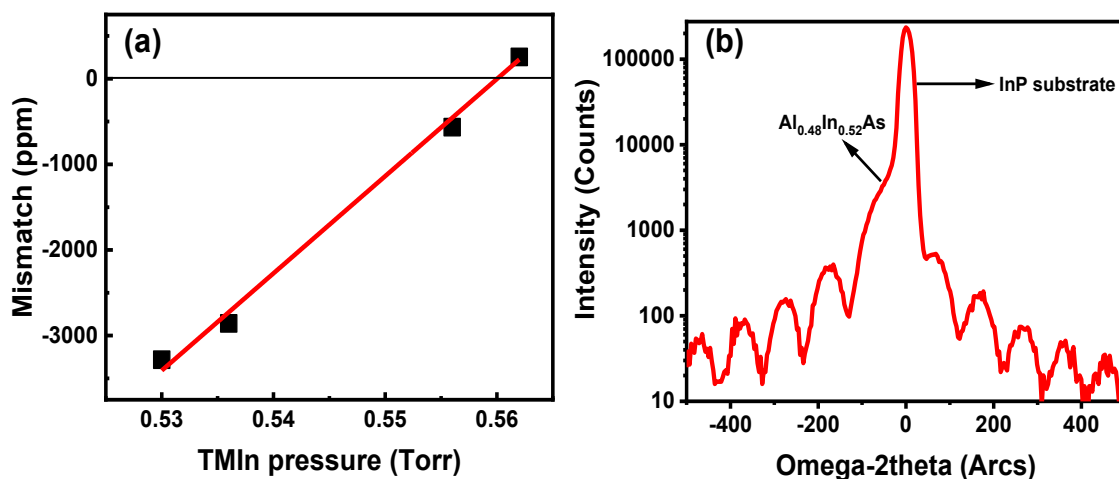


Figure 5-3 : (color online) (a) Lattice mismatch as a function of TMIn pressure and (b) HR-XRD rocking curve of (004) reflection of AlInAs/InP structure.

Fig. 5-3b illustrates the measured HR-XRD rocking curve of (004) reflection from an AlInAs layer grown on InP substrate. The HR-XRD pattern shows the presence of a sharp peak and a shoulder that we assigned, respectively, to InP substrate and Al_{0.48}In_{0.52}As layer. This indicates the formation of a monocrystalline epilayer. The layer composition, calculated from the HR-XRD patterns, was ~ 52% In and ~ 48% Al (see simulation in supplementary data, fig. 5-13) with a corresponding lattice mismatch as low as 134 ppm. This seems to be a good result of lattice mismatch compared to the literature results reported for both solid and gas source growth techniques [52], [191], [64]. Besides, a very good vertical composition uniformity of samples was confirmed after performing XRD mapping on a full 2-inch wafer (see supplementary data, fig. 5-17). The large number of Pendellösung fringes observed attest the growth of high crystalline quality epitaxial layer [63] with a good heteroepitaxial interface. The film thickness determined from these fringes was ~ 200 nm, which was in good agreement with the thickness measured by profilometer and SEM (data not shown here). However, no Pendellösung fringes were observed for the epilayers grown by CBE with similar growth conditions and in the same chamber (see supplementary data, fig. 5-12b). Therefore, we may suggest that by using the hybrid epitaxy technique, high crystalline quality layers with low strain

and good interface can be obtained. It is relevant to mention that the high crystalline quality of layer determined by HR-XRD is consistent with the RHEED pattern obtained during the growth (see supplementary data, fig. 5-11a). The observed streaky patterns were an indication of good structure as well as high crystalline quality layer, a layer by layer growth mode [179] and an atomically flat surface [192].

5.4.2.3. Morphological properties

Fig. 5-4a and fig. 5-4b show, respectively, the Nomarski micrograph and a $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ scanned area AFM image of the AlInAs layer surface. At the end of growth process, the samples showed mirror-like surfaces and as shown in fig. 5-4a, such surfaces were featureless, homogenous and defect free. In contrast, similar layers grown by CBE exhibited blurry surfaces with plenty of visible defects (see supplementary data, fig. 5-12a). Notice that the surface morphology of defect free layers was identical to that of a bare epi-ready surface. The AFM characterization (see fig. 5-4b) illustrates a very smooth surface with an RMS roughness of 0.2 nm. This is consistent with the layer's crystalline quality presented in fig. 5-3b. For the investigated range of temperature and AsH₃ pressure, no significant variation of the surface morphology was observed in Nomarski and AFM data.

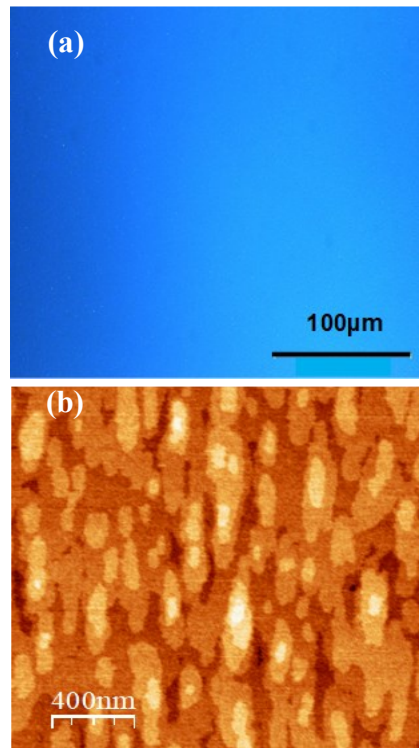


Figure 5-4 : (a) Nomarski micrograph and (b) $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ (1.63 nm Z-scale) scanned area AFM image of an AlInAs layer grown on InP (001) substrates at $T_g = 500^\circ\text{C}$.

5.4.2.4. Optical properties and background doping

To determine the optical properties of the as-grown layers, we performed LTPL at 20 K. The LTPL spectra were collected from 200 nm thick and 4 μm thick AlInAs layers as shown in fig. 5-5a and 5-5b, respectively.

The LTPL spectrum collected from the 200 nm thick AlInAs epilayer showed the presence of two sharp peaks at 1.49 eV and at 1.508 eV, separated by an energy of 18 meV. The PL peak at 1.508 eV corresponds to the AlInAs band-edge emission and the PL peak at 1.49 eV can be assigned to the transitions between an acceptor level and the conduction band, originated from the unintentional doping of the layers by residual C (p-type doping) found in the chamber. Ribeiro *et al.* [193] reported the presence of a PL peak associated with a carbon-doped AlInAs, at 15 meV below that of undoped AlInAs layer, which seems similar to our observation. The alloy composition extracted from fig. 5-5a indicates a composition of $\sim 52\%$ In and 48% Al which is consistent with the values obtained from HR-XRD pattern in fig. 5-3b. The FWHM of the band-edge emission peak is 8 meV, which is, to the best of our knowledge, one of lowest values reported in the literature for this material even at temperatures lower than 20 K [61], [194], [52]. The layer optical quality is in good agreement with the crystalline quality displayed in fig. 5-3b. The narrow character of the PL peak indicates that clustering, which is mainly responsible for the broadening of the PL peak, is negligible [194]. Moreover, such an intense band-edge emission from the thin epilayer demonstrates high optical quality and more likely absence of deep-level carrier traps in the bandgap of the as-grown layers.

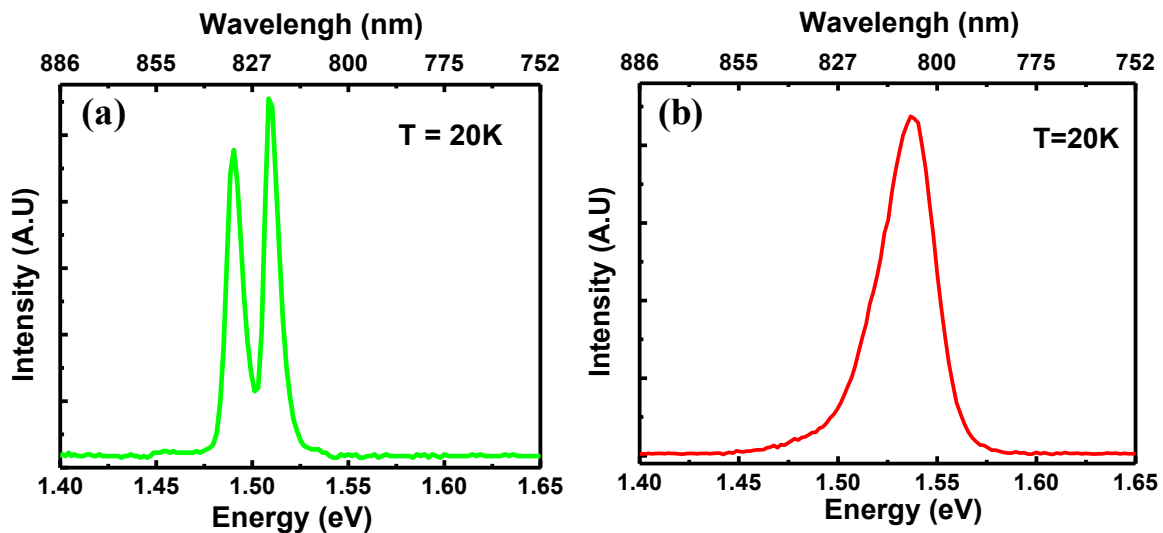


Figure 5-5 : LTPL spectra collected from AlInAs layers with thickness of (a) 200 nm; (b) 4 μm .

In fig. 5-5b, the LTPL spectrum collected from the 4 μm thick AlInAs layer shows a single PL peak at 1.536 eV, which can be attributed to the band-edge emission. The alloy concentration was determined to be 51% In and 49% Al, which is 1% Al-richer than the lattice matched layers. The FWHM of this PL peak is 31 meV, approximately 4-time larger than the one found for the 200 nm thick AlInAs epilayer. This relatively large variance is consistent with the lattice mismatch difference between the two epilayers. A variation of the band-edge PL peak position in the range 1.5 to 1.536 eV was observed for the grown lattice matched epilayers. These values are similar to those reported by Aina *et al.* [63]. Therefore, the linewidth and the intensity of the PL peaks reported here demonstrate high optical quality of the as grown layers. It is important to mention that no PL signal was observed from most of the samples grown at other temperatures than 500 $^{\circ}\text{C}$ and from the epilayers grown by standard CBE.

A free carrier density of $\sim 3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ was determined for the AlInAs epilayers grown by hybrid epitaxy, at $T_g = 500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ and AsH_3 pressure of 10 Torr. Compared to the CBE in our facility, which results in a background doping as high as 10^{18} cm^{-3} , the hybrid epitaxy offered three orders of magnitude lower background doping. Furthermore, *Udhayasankar et al.* [186] reported a background doping of $p = 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ for AlInAs layers (thickness of 1 μm) grown by CBE. Hence, hybrid epitaxy seems to be suitable to grow high-quality epilayers for optoelectronic devices where the low background doping is of high importance for designing enhanced devices.

Given that optoelectronic devices require AlInAs/GaInAs heterostructures, the same T_g would be desirable for the growth of these alloys to simplify the epitaxial growth process of the device. In addition, based on the growth parameters determined previously in the case of AlInAs, and those reported in the literature [195], we selected $T_g = 500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ to grow GaInAs epilayers by hybrid epitaxy.

5.4.3. Growth of $\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}$ layers

5.4.3.1. Crystalline properties

The lattice mismatch calibration was performed by varying the TEGa pressure, while all the other growth parameters were kept constant, namely In effusion cell temperature = 866 $^{\circ}\text{C}$, $T_g = 500^{\circ}\text{C}$, and the growth rate $\sim 1.25 \mu\text{m/h}$. Fig. 5-6a shows the lattice mismatch calculated as a function of TEGa pressure. We can notice that the lattice mismatch decreases linearly with the increase of the TEGa pressure that indicates a well-controlled process. Compared to the

standard CBE (Supplementary data, fig. 5-17a), in hybrid epitaxy the variation of the TEGa pressure shows an almost 3 orders of magnitude lower effect on the lattice mismatch. Based on the calibration curve (fig. 5-6a), for hybrid epitaxy growth, a TEGa pressure of 1.12 Torr seemed suitable for the growth of lattice matched GaInAs/InP. Also, the RHEED showed streaky patterns, which become more intense during the growth, indicating a 2D growth mode, a good crystalline quality, well-ordered and flat surface [179], [196].

Fig. 5-6b shows the HR-XRD rocking curve of (004) reflection from an GaInAs epilayer. The XRD pattern with numerous Pendellösung fringes reflects, similar to the case of AlInAs, a good crystalline quality layer with a good heterointerface [197]. The FWHM of the layer was 18.5 arcs, which is close to 16.5 arcs corresponding to the same alloy grown by standard CBE at $T_g = 500\text{ }^\circ\text{C}$ in our facility (See supplementary, fig. 5-17b). These values seem to be smaller compared to the values reported in the literature for the epilayers grown by standard CBE and MOCVD techniques [197], [183], [198], confirming the high crystalline quality. The layer thickness was $\sim 350\text{ nm}$ from the Pendellösung fringes, which agrees with the value obtained by profilometer and SEM (not shown here). Moreover, the layer composition and lattice mismatch were calculated from HR-XRD measurements. The GaInAs epilayer composition was determined to be 53% In and 47% Ga with a tensile lattice strain of -96 ppm, comparable to -85 ppm obtained for epilayer grown by CBE.

The GaInAs/InP lattice mismatch homogeneity was also investigated by performing HR-XRD on a full 2-inch wafer at different positions (see the measurement points in supplementary data, fig. 5-17c). The measurements revealed a standard deviation of $\pm 263\text{ ppm}$ (0.026 %), which is within our targeted range [-500; +500] ppm. This standard deviation attests the uniformity of the composition along the wafer and seems to present a lower standard deviation than what was reported previously regarding In-soldered mounting wafers [197]. We consider that the In-soldered mounting substrate has a contribution in the obtained result, since it allows a more steady growth temperature of the sample, thus a more uniform growth could be achieved [197].

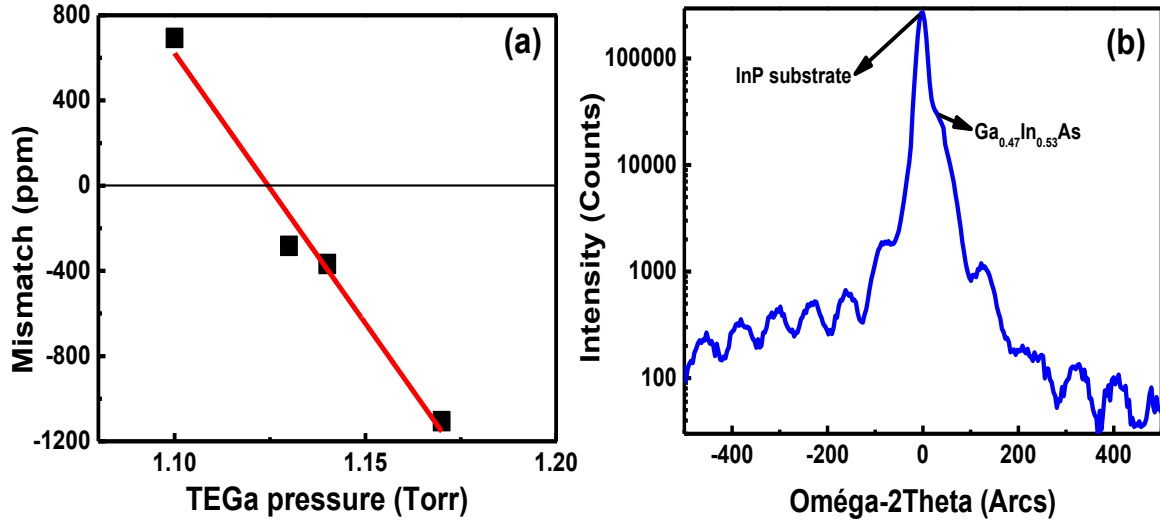


Figure 5-6 : (color online) (a) Lattice mismatch as a function of TEGa pressure and (b) HR-XRD rocking curve of (004) reflection of lattice matched GaInAs/InP structure.

5.4.3.2. Morphological properties

Fig. 5-7 illustrates the DIC Nomarski and AFM surface images obtained from an GaInAs epilayer grown on InP (001) substrate. As it can be seen in fig. 5-7a, employing the hybrid epitaxy results in the growth of epilayers with featureless, homogenous and defect free surfaces. The $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ scanned area AFM image, shown in fig. 5-7b, reveals a smooth surface with an RMS of 1 nm. The epilayer grown at the same T_g by the standard CBE exhibited a slightly lower RMS value of ~ 0.82 nm determined from a $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ scanned area AFM image (see supplementary data, fig. 5-16b). The slightly difference in the morphological features observed between the layers grown by hybrid epitaxy and standard CBE could be attributed to the precursors nature, i.e. gas source (molecules) vs solid (atoms). In hybrid epitaxy, once we inject both atoms and molecules, concurrently, their interaction leads to a reduction of molecules mobility on the surface, since molecules kinetically move faster than atoms. This leads to a different growth dynamic compared to the standard CBE and, eventually, results in the appearance of dissimilar morphology features as observed from AFM images of the GaInAs layers grown by both epitaxy techniques.

Based on the obtained RMS roughness for GaInAs layers grown by these techniques at $T_g = 500$ °C, we may consider that a higher growth temperature could improve the morphology of hybrid grown GaInAs layers.

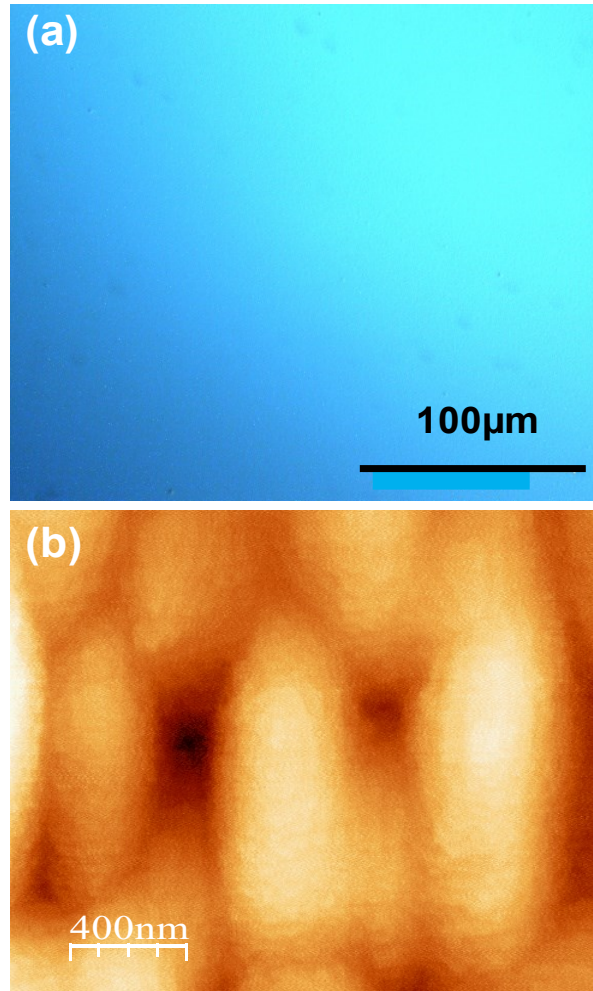


Figure 5-7 : (Color online) (a) Nomarski micrograph and (b) $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ (7.33 nm Z-scale) scanned AFM image of GaInAs epilayer grown on InP (001).

5.4.3.3. Optical properties and background doping

Background doping was determined by Hall Effect measurements at 300 K, on a $2.5 \mu\text{m}$ thick GaInAs layer, grown at $T_g = 500 \text{ }^\circ\text{C}$. The layer background doping density was found to be $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ with electrons as majority carriers. This is one order of magnitude lower compared to the background doping of the GaInAs epilayers grown by the standard CBE in our facility, at the same T_g and AsH_3 pressure (supplementary data, fig. 5-18). This result suggests that the hybrid epitaxy technique can satisfy the requirements of growing GaInAs epilayers with low background doping and high crystalline quality for fabrication of high performance APD devices. The layers residual doping reported here is lower, compared to the value of the same alloy grown by CBE for APDs applications [199].

Fig. 5-8 shows the LTPL spectrum collected at 20 K from a 2.5 μm thick GaInAs layer grown by the hybrid epitaxy technique grown at $T_g = 500\text{ }^\circ\text{C}$. We can observe two PL peaks at energies of 0.773 eV and 0.796 eV. The narrow and intense peak at 0.796 eV corresponds to GaInAs band to band emission and it is characterized by a FWHM of 9.7 meV. Wang *et al.* reported comparable FWHM value for GaInAs bulk epilayer grown by MBE, measured at 10 K [200]. In addition, LTPL measurements were performed at 32 K on GaInAs layers grown by both hybrid epitaxy and standard CBE (see supplementary data, fig. 5-18) at $T_g = 500\text{ }^\circ\text{C}$, for comparison. GaInAs epilayer grown by standard CBE exhibited a band-to-band emission with FWHM of 18 meV, which is $\sim 4\text{ meV}$ higher than the one obtained for the epilayers grown by hybrid epitaxy. This suggests that the hybrid epitaxy technique can result in the growth of GaInAs layers with higher purity and better optical quality compared to standard CBE technique.

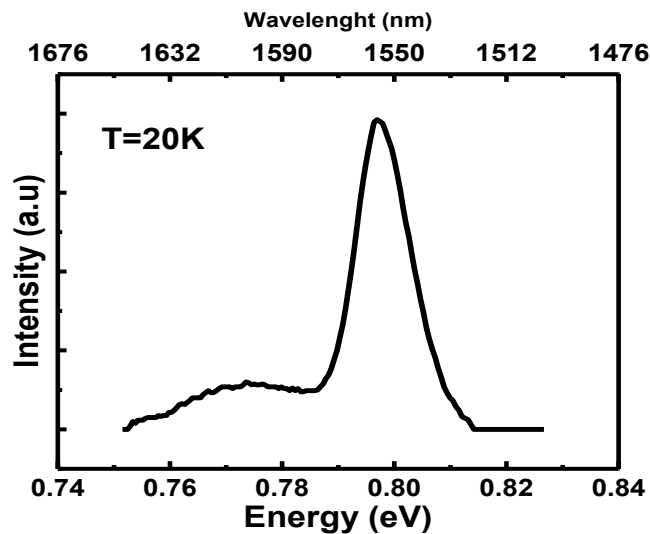


Figure 5-8 : LTPL spectrum collected at 20 K from a 2.5 μm thick GaInAs layer.

The small broad peak observed at 0.773 eV could be attributed to a variation in the alloy composition, also known as a spinodal decomposition. This phenomenon has been observed for GaInAs in MBE [201] and MOCVD [183], where they increase the growth temperature, respectively, from 470 $^\circ\text{C}$ to 530 $^\circ\text{C}$ and 620 $^\circ\text{C}$ to 707 $^\circ\text{C}$. It can restrict the electrical performance of high-speed devices such as APDs. However, the LTPL spectrum collected from the layers grown by standard CBE in our facility did not show the presence of such a peak. The sensitivity of GaInAs composition to the growth temperature variations during the growth process has been previously reported [171]. It has been argued that growth of uniform

composition layers requires temperature stability. Based on our results and the reported studies, we may assume that growing high quality epilayers by hybrid epitaxy should be performed at higher T_g . Subsequently, we have investigated the effect of growth temperature on the composition and roughness.

5.4.3.4. Effect of growth temperature

To study the effect of growth temperature on GaInAs layer composition and roughness, the growth temperature was varied in the range of 470-540 °C while all the other parameters were kept constant, i.e. In solid source temperature = 866 °C, TEGa pressure = 1.224 Torr and AsH₃ pressure = 10 Torr.

The growth temperature effect on GaInAs lattice mismatch is shown in fig. 5-9a. As it can be seen, the lattice mismatch increases with the increase of growth temperature. However, in the range of 520-530 °C, the lattice mismatch seems to remain nearly constant with a maximum variation ~ 128 ppm. This suggests that the composition is almost insensitive to the growth temperature within 520-530 °C range.

In addition, increasing the growth temperature above 530 °C leads to the growth of In-rich alloys (see supplementary data, fig. 5-19), with an increase of the compressive strain. The In-enrichment could be explained by two mechanisms: (i) the In-As weak bond strength, compared to Ga-As bond and the AsH₃ overpressure, allows the In-enrichment of the alloys at low temperature [171]. In addition, Ga precursor would be desorbed at low temperature, therefore it reduces the rate at which Ga species are arriving at the substrate surface [37] and (ii) At high temperatures, In species tend to saturate the surface, therefore inhibit the Ga precursor decomposition. This phenomenon has been reported in the literature as In segregation [202]. Singh *et al.* reported a similar effect for GaInAs epilayers grown by CBE technique, i.e. increasing the growth temperature (490 - 540 °C) resulted in an increase of In incorporation [171].

Fig. 5-9b presents the measured roughness RMS of epilayers as a function of T_g . An increase in the T_g results in a decrease of epilayers roughness, with a minimum RMS of 0.34 nm for the epilayer grown at $T_g = 520$ °C. Hence, a relatively smooth GaInAs epilayer surface can be grown at T_g of 520°C compared to the GaInAs layers grown at $T_g = 500$ °C. The lower RMS values obtained for the layers grown at $T_g = 520$ °C compared to the ones grown at lower T_g (500 °C) can be explained by an increase of adatoms migration on the layer surface. Similar

effect has been reported by another research group [179]. A slight increase of the RMS is observed for the layers grown at $T_g = 540$ °C. Since we did not observe In desorption at this growth temperature, this increment of the RMS could be due to the As desorption, which results in the degradation of the surface. The high surface roughness observed at low temperature could be attributed to the lateral alloy decomposition (also known as spinodal decomposition), which can reduce carriers mobility [201]. This seems to be in good agreement with the hypothesis that we made in section 2 and 3, as well as with the composition variation observed by LTPL (see fig. 5-8), i.e. the presence of the broad peak at 0.773 eV in the case of epilayers grown at $T_g = 500$ °C.

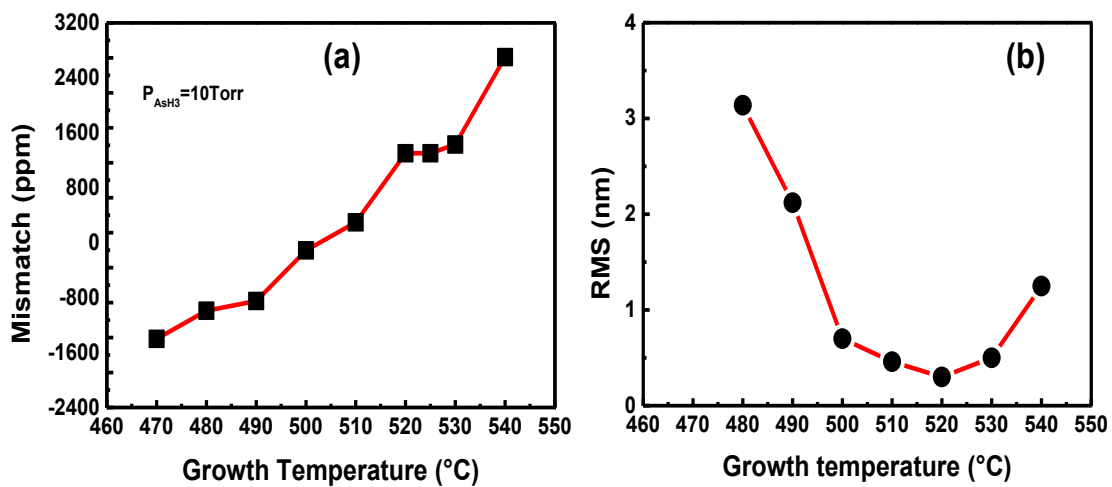


Figure 5-9 : (color online) (a) GaInAs lattice mismatch and (b) RMS roughness measured as a function of growth temperature.

Fig. 5-10 shows the LTPL spectra collected at 20 K from the epilayers grown with various growth temperatures. Note that, these spectra were recorded with the same parameters and the PL peaks have been shifted at the same energy to be easily compared. The LTPL spectra show that an increase in growth temperature results in a decrease of the broad peak (positioned at 0.76eV) intensity, which was initially attributed to the spinodal decomposition [183]. This advocated the idea that higher growth temperature offers a better layer uniformity. Based on the results, in order to obtain high quality GaInAs epilayer with better uniform composition, the growth should be performed in the temperature range of 520-530 °C. Even though the XRD data at $T_g = 500$ °C showed that CBE grown GaInAs epilayers had slightly better characteristics compared to the hybrid grown epilayers, employing the same growth conditions, the PL data

show the superiority of hybrid technique over CBE, since the FWHM of PL peaks were largely dissimilar.

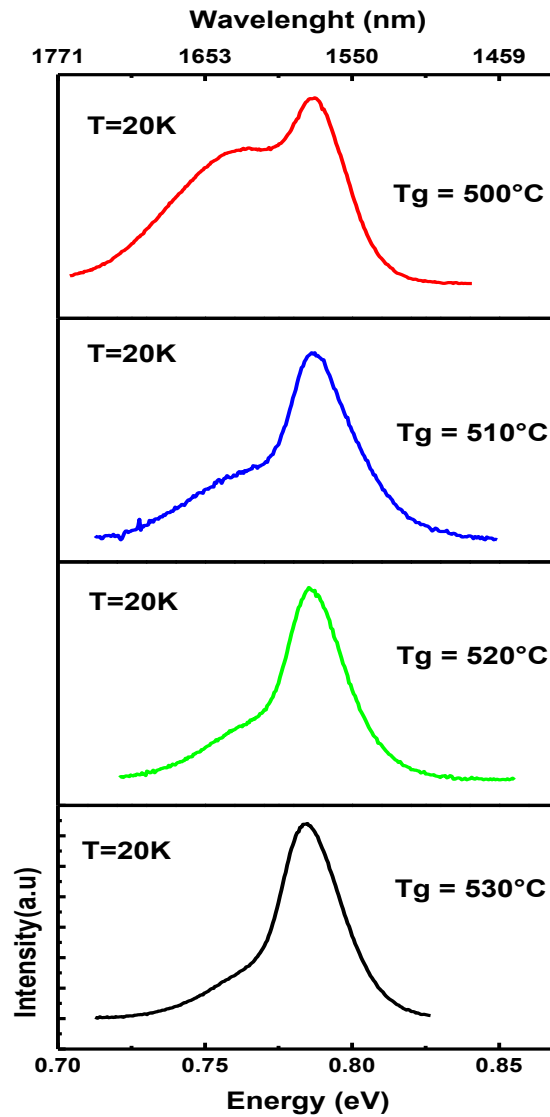


Figure 5-10 : LTPL spectra collected at 20K on 350 nm thick hybrid GaInAs epilayers grown at different growth temperature.

5.5. CONCLUSIONS

In this paper, the growth of high-quality AlInAs and GaInAs epilayers on InP substrates by hybrid epitaxy technique has been demonstrated. The growth temperature (T_g) and the arsine (AsH_3) pressure effects on the structural, morphological, and optical properties of AlInAs and GaInAs epilayers have been studied. Through this study, we determined the optimum range for growing lattice matched layers with high crystalline quality. It was observed that an increase in

the T_g leads to growth of Al-rich layers, in the case of AlInAs, because of In desorption. However, in the case of GaInAs, the T_g increment resulted in growth of In-rich layers, since no In desorption was observed in the studied range.

Remarkably smooth surfaces with lattice mismatch as low as 134 ppm and -96 ppm have been obtained for AlInAs and GaInAs epilayers, respectively. The HR-XRD patterns displayed many Pendellösung fringes, confirming the good crystalline quality of AlInAs and GaInAs epilayers. In the case of GaInAs layers, we found a FWHM of 18.5 arcs and a lattice mismatch uniformity with a standard deviation of 0.026% (on full 2-inch wafer). The LTPL measurements collected at 20 K confirmed that lattice matched AlInAs and GaInAs epilayers were grown. AlInAs epilayer showed a PL peak around 1.51 eV and with a FWHM value of 8 meV. On the other hand, GaInAs showed a PL peak of 0.796 eV and a FWHM value of 9.7 meV. This demonstrates that hybrid epitaxy technique can be employed to grow AlInAs and GaInAs epilayers with high crystalline and optical quality. In addition, this technique allows to grow epilayers with low background doping, in the order of 10^{15} cm^{-3} , which is essential for designing advanced devices such as avalanche photodiodes, HEMTs and lasers.

5.6. ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank H. Pelletier, G. Bertrand, and P.O. Provost for the technical help, G. Gommé for scientific discussions, the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and the Fonds de Recherche du Quebec-Nature et Technologies (FRQNT) for financial support.

5.7. Supplementary information

5.7.1. In-situ Reflection High-Energy Electron Diffraction (RHEED) of hybrid AlInAs epilayers

To determine the growth mode of hybrid AlInAs epilayers, we performed in-situ RHEED. Before growth, the InP substrate was heated up to 540 °C to desorb the native oxide. Fig. 5-11 shows the RHEED patterns along the [110] direction, for InP substrate after oxide desorption (fig. 5-11a) and for the growth of AlInAs epilayer at $T_g = 500 \text{ °C}$ (fig. 5-11b). In Fig. 5-11a we observe a streaky pattern, which indicates a complete desorption of the native oxide from the substrate surface before epitaxial growth. The native oxide desorption from the substrate is crucial before any epitaxial growth since it can reduce the epilayers quality. In Fig.

5-11b, we observe a streaky RHEED pattern which denotes a 2D growth mode, high layer crystalline quality, and an atomically flat surface [192].

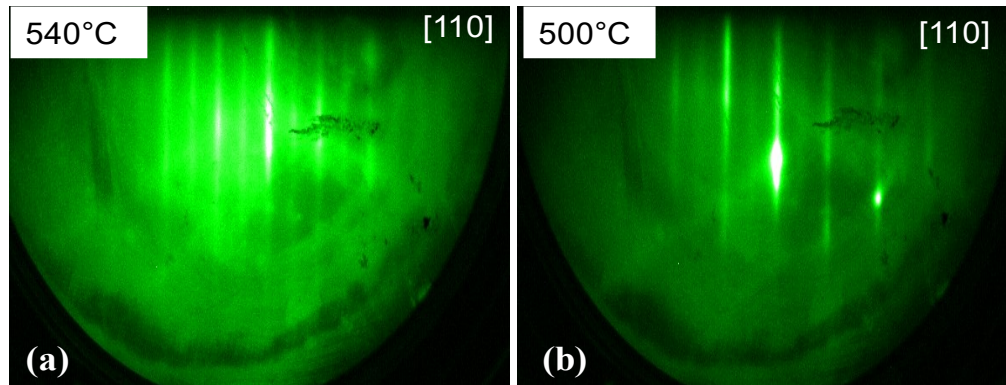


Figure 5-11 : (color online) RHEED pattern along [110] direction for: (a) an InP substrate after native oxide desorption at $T = 540\text{ }^{\circ}\text{C}$ (b) during hybrid growth of AlInAs epilayer on InP (001) substrate at $T_g = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$.

5.7.2. Growth of AlInAs epilayers on InP (100) substrates by CBE using TriEthylAluminum (TEAl) precursor

Before we employed the hybrid epitaxy technique, AlInAs and GaInAs epilayers were grown by CBE as future references. The epilayers were grown using similar growth conditions as the ones described for hybrid epitaxy. Fig. 5-12a and 5-12b, respectively, show a Nomarski image and HR-XRD rocking curve obtained in the vicinity of (004) reflection of a 300 nm thick AlInAs layer grown by CBE. The Nomarski micrograph shows that the epilayer displays a hazy surface with defects. This means that the epilayers surface quality is lower compared to the epilayers grown under similar growth conditions by hybrid epitaxy. From HR-XRD rocking curve shown in Fig. 5-12b, we can observe a broad shoulder assigned to the epilayer, and no Pendellösung fringes were observed as compared with the hybrid AlInAs epilayers. This suggests that AlInAs epilayers grown by hybrid epitaxy have a better quality compared to the layers grown by CBE, both, in terms of crystallinity and surface morphology. Moreover, the layers grown by CBE have a background doping in the order of $3 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ with holes as majority carriers. This value is three orders of magnitude higher than the one obtained for the layers grown by hybrid epitaxy in our facility. It is worth mentioning, that no PL signal was collected from AlInAs epilayers grown by CBE using TEAl precursor.

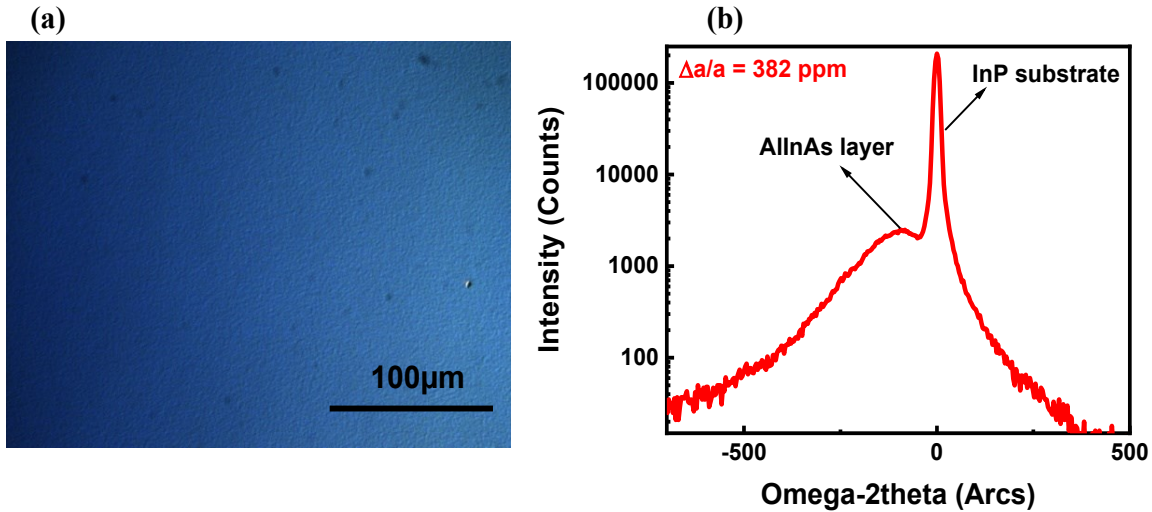


Figure 5-12 : (color online) (a) Nomarski micrograph and (b) HR-XRD curve in the vicinity of (004) reflection of AllInAs/InP grown at $T_g = 500\text{ }^\circ\text{C}$.

5.7.3. Leptos simulation of HR-XRD rocking curve for lattice matched AllInAs/InP grown by hybrid epitaxy

N	R	Material	Cell input	Thickness	Roughness	Conc X Top, %	Conc X Bot, %	Relax. Top	Relax. Bot	Profile	Grading	Density T
1	1	Al(x)In(1-x)As	Cx(Cy) + R	185.01	0.170	47.76	47.76	0.007	0.007	No Gradient	10	4.74074
SUB	1	InP	density	0.00	0.000	0.00	0.00	0.000	0.000	No Gradient	0	4.79080

Tableau 5-1 : Simulation parameters

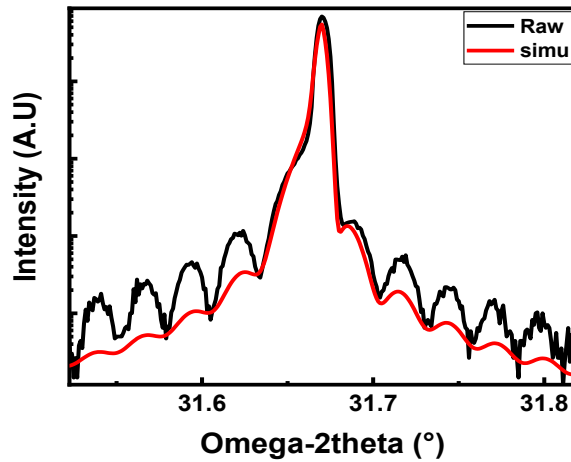


Figure 5-13 : (color online) HR-XRD rocking curve of (004) reflection of AllInAs/InP structure and corresponding simulation using Leptos software.

5.7.4. Variation of In fraction in hybrid AllInAs epilayers as a function of growth parameters

The In fraction in AlInAs epilayers was calculated from HR-XRD measurements by Vegard's law, i.e. connecting the lattice mismatch with In fraction of AlInAs alloys. Fig. 5-14 shows the In fraction in hybrid grown AlInAs epilayers as a function of (a) growth temperature (T_g) and (b) AsH₃ pressure. As it can be seen from fig. 5-14a, the In fraction in the alloy decreases as T_g increases. This can be explained by an In desorption from the epilayer surface due to an increase of T_g . This phenomenon becomes significant at T_g as high as 550 °C. However, in the temperature range 490-510°C, the In fraction seems almost insensitive to the T_g variation. This suggests that good quality hybrid AlInAs epilayers can be achieved in temperature range 490-510 °C. In the fig. 5-14b, the AsH₃ pressure dependency on In fraction in the alloy exhibited three distinct regions: a first region between 3-10 Torr, 10-30 Torr (region II) and 30-40 Torr (region III). In region I, the In fraction decreases with the increase of AsH₃ pressure. In region II, the effect of AsH₃ pressure on In fraction seems to be negligible. In contrast, in region III, the In fraction in the alloy starts to increase drastically. At high AsH₃ pressure (high V/III ratio) the growth ambient is in AsH₃ overpressure. Due to the weaker nature of In-As bonds compared to Al-As bonds and to the AsH₃ overpressure, In atoms will bond more easily to As atoms, resulting in higher In fraction [203]. Therefore, this is the reason for the jump toward higher In fraction at an AsH₃ pressure of 40 Torr. We determine that the AsH₃ pressure range to achieve good quality AlInAs epilayers is 10-30 Torr when a $T_g = 500$ °C is applied during the process.

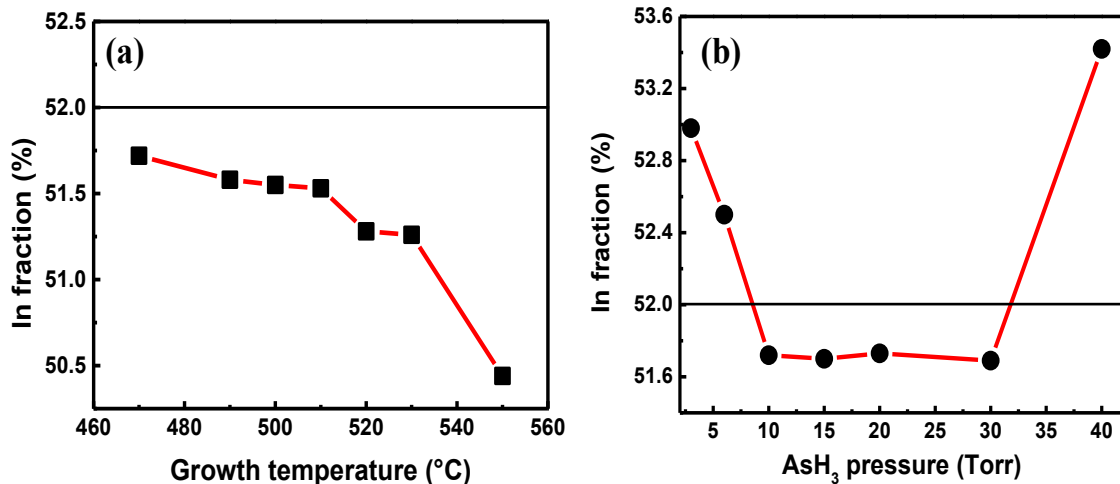


Figure 5-14 : (color online) Indium fraction determined for hybrid Al_xIn_{1-x}As epilayers as a function of: (a) growth temperature and (b) AsH₃ pressure.

5.7.5. In-situ RHEED of GaInAs layers grown by CBE and hybrid epitaxy

Fig. 5-15a and Fig. 5-15c show the RHEED patterns obtained during the GaInAs epilayers growth, respectively, by CBE and hybrid epitaxy. We observed streaky patterns, which became streakier during growth. This observation attests a layer-by-layer growth mode, good crystalline quality, and an atomically flat surface [192]. For GaInAs grown by hybrid epitaxy, we observed a (1×3) reconstruction as shown on Fig. 5-15a and Fig. 5-15b.

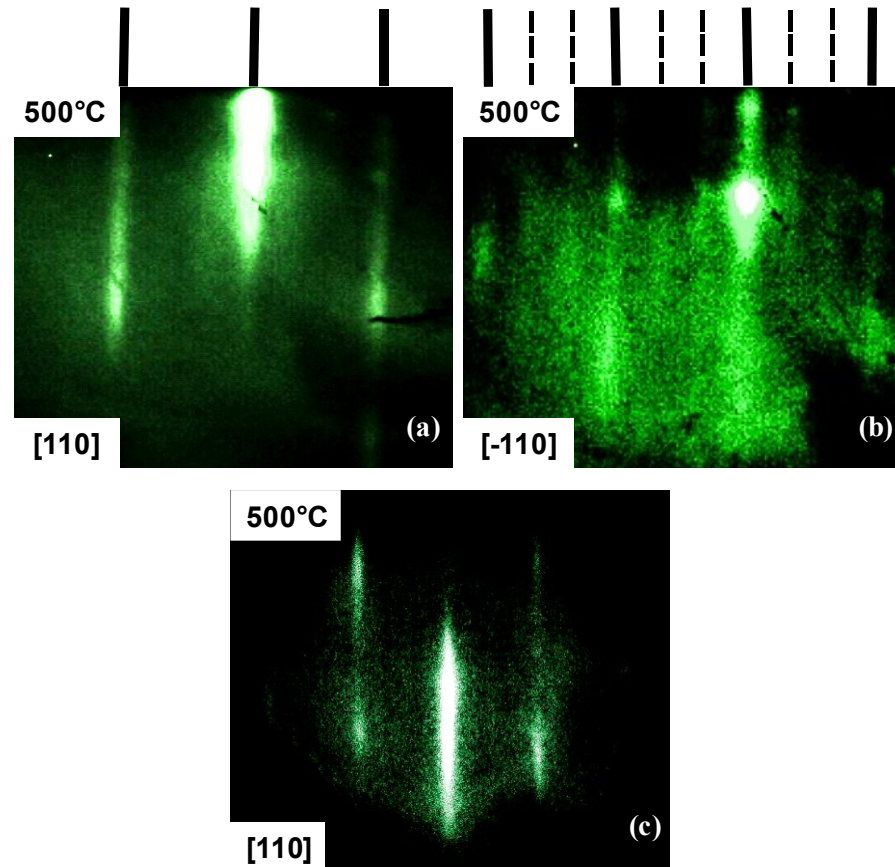


Figure 5-15 : (Color online) RHEED patterns along $[110]$ and $[-110]$ direction for GaInAs epilayers grown at $T_g = 500^\circ\text{C}$ by: (a), (b) hybrid epitaxy showing a (1×3) reconstruction, (c) CBE.

5.7.6. Surface morphology of GaInAs epilayers grown by CBE using TEGa and TMIn precursors

The epilayers were grown with the same growth conditions as for hybrid epitaxy. Fig. 5-16a shows a DIC Nomarski image of GaInAs epilayer grown by CBE. We observed a featureless, homogenous and defect free surface. A $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ AFM scan of the GaInAs epilayers grown by CBE is presented in fig. 5-16b. It reveals a smooth surface with an RMS roughness as low as 0.82 nm. This roughness is slightly lower than the one found for GaInAs epilayers

grown by hybrid technique at the same T_g . Regarding the surface features, we noticed slight differences between the GaInAs layers grown by CBE and the one by hybrid epitaxy. These differences may be attributed to the nature of group III precursors, as explain in the manuscript.

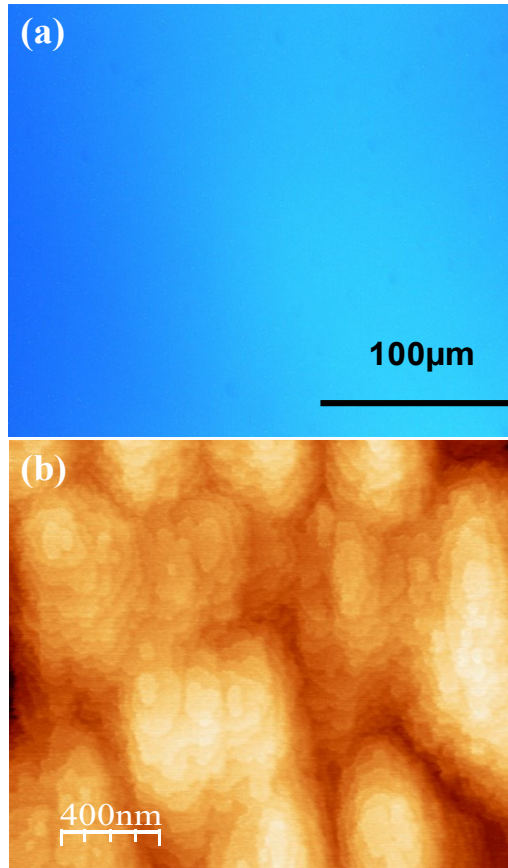


Figure 5-16 : (Color online) (a) Nomarski micrograph and (b) $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ (5.47 nm Z-scale) area scan AFM image of GaInAs epilayer grown by CBE on InP (001) substrate at $T_g = 500 \text{ }^\circ\text{C}$.

5.7.7. Crystalline properties of GaInAs epilayers grown by CBE

The calibration of the lattice mismatch for a 300 nm thick GaInAs epilayer grown by CBE at $T_g = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, is presented in fig. 5-17a. The TMIn pressure was kept constant at 2 Torr, while the TEGa pressure was changed in the range 2.3-2.6 Torr. We can observe that the in-plane lattice mismatch shows a linear dependence with increasing TEGa pressure, which offers a well-controlled and predictable process. In order to grow a lattice matched GaInAs epilayer by CBE, we have chosen a TEGa pressure of 2.35 Torr, given by the results obtained and presented in fig. 5-17a. Fig. 5-17b shows the HR-XRD rocking curve obtained in the vicinity of (004) reflection for a lattice matched GaInAs/InP epilayer. The FWHM of the epilayer peak is equal to 16.5 arcs. In addition, we noticed many Pendellösung fringes, indicating the formation

of high crystalline quality layer with a sharp interface. Lattice mismatch is found to be -85 ppm, which corresponds to a layer composition of 53% In and 47% Ga.

An XRD mapping also assessed the epilayer lattice mismatch uniformity, and the measurement was performed following the pattern shown in fig. 5-17c. We estimated a deviation of 0.021%, which seems to be among the best values found in the literature up to now[197].

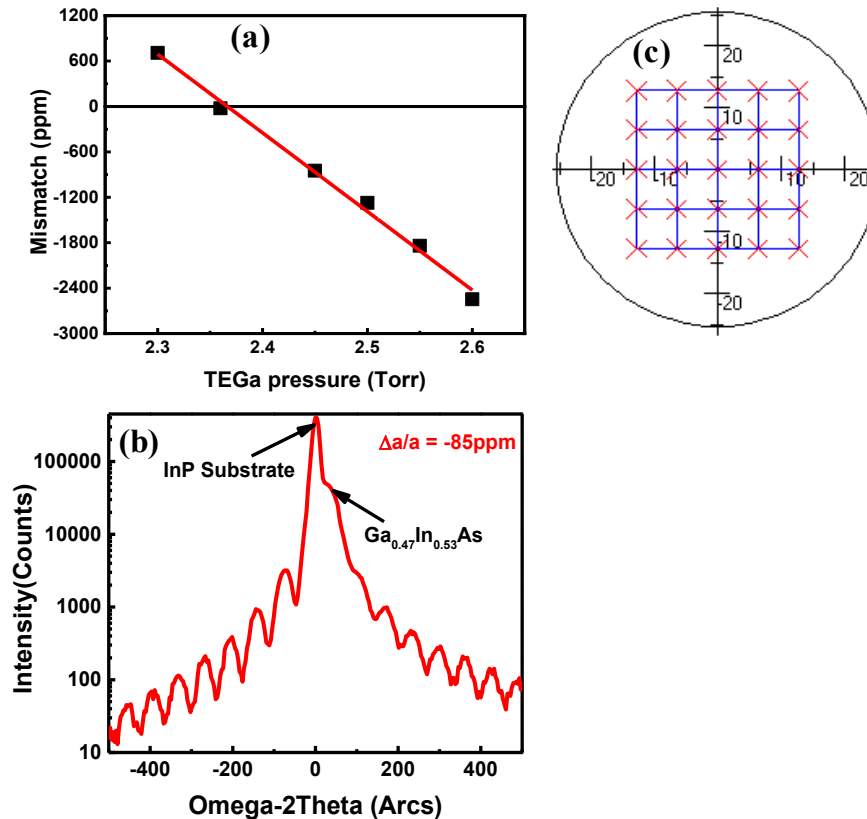


Figure 5-17 : (color online) (a) Lattice mismatch as a function of TEGa pressure, (b) HR-XRD rocking curve of (004) reflection of a lattice matched GaInAs/InP layer grown at $T_g = 500\text{ }^\circ\text{C}$ and (c) pattern for the X-ray rocking curves mapping on 2-inch wafer.

5.7.8. LTPL measurements of GaInAs epilayers grown by CBE technique

LTPL spectra performed at 32 K on 2.5 μm thick GaInAs epilayers grown by CBE and hybrid epitaxy are shown in fig. 5-18. Peaks observed at 0.799 eV are assigned to the GaInAs band-to-band emission. We found a FWHM value of 14 meV for the peak assigned to the GaInAs epilayer grown by hybrid epitaxy and, respectively, 18 meV for peak assigned to GaInAs epilayer grown by CBE. These values suggest that, hybrid GaInAs epilayer has a higher

purity and a better optical quality compared to the CBE GaInAs epilayer. These CBE as-grown layers have a background doping of $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ with electrons as majority carriers.

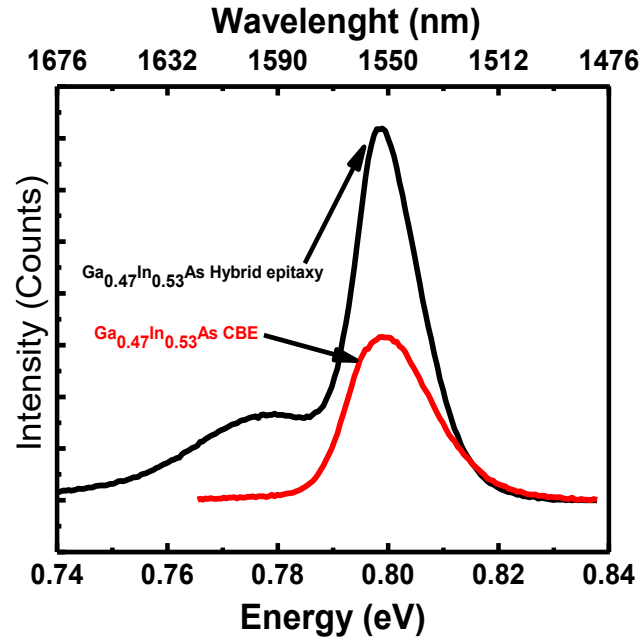


Figure 5-18 : 32 K LTPL spectra collected on 2.5 μm thick GaInAs layers grown by hybrid epitaxy and CBE.

5.7.9. Variation of In and Ga fractions in hybrid GaInAs epilayers as a function of T_g

As in the case of AlInAs epilayers, In fraction in the alloy was determined by Vegard's law. Ga fraction was deduced from the In fraction. Fig. 5-19 illustrates the variation of In and Ga fractions in GaInAs epilayers grown by hybrid epitaxy as a function of T_g . We observe that an increment in T_g results in, concurrently, an enrichment of In and a depletion of Ga with the same proportion. Such a variation of In and Ga fractions suggests that there is no Ga desorption, but rather an enhancement of In incorporation. In the T_g range 520 °C-530 °C, a steady state of the mole fraction can be observed. Therefore, in this T_g range no In desorption was noticed, compared with what was reported previously in the literature [182].

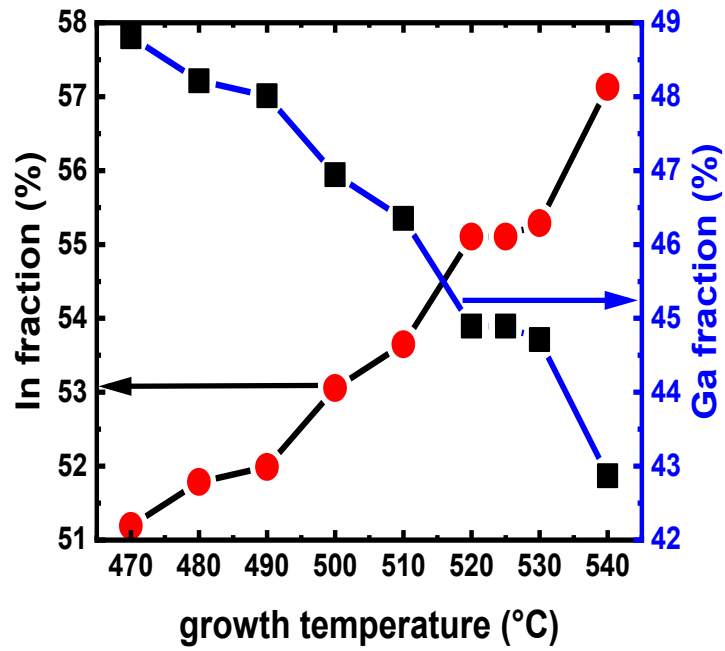


Figure 5-19 : (Color online) In and Ga fractions determined for an GaInAs epilayer grown by hybrid epitaxy as a function growth temperature.

6. Chapitre VI ARTICLE: Étude en temps réel de l'épitaxie Van der Waals sur mono-feuillet de graphène suspendu (S-SLG) à l'intérieur d'un microscope électronique en transmission à haute résolution (cas du Ge/S-SLG)

6.1. Avant-propos

Auteurs et affiliations :

Thierno Mamoudou Diallo : Étudiant au doctorat à la faculté de génie de l'université de Sherbrooke, Laboratoire Nanotechnologies Nanosystèmes (LN2) - CNRS UMI-3463 Institut Interdisciplinaire d'Innovation Technologique (3IT), Université de Sherbrooke, 3000 Boulevard Université, Sherbrooke, J1K OA5 Québec, Canada;

Mohammad Reza Aziziyan, Roxana Arvinte: Stagiaires postdoctoraux à l'université de Sherbrooke, Laboratoire Nanotechnologies Nanosystèmes (LN2) - CNRS UMI-3463 Institut Interdisciplinaire d'Innovation Technologique (3IT), Université de Sherbrooke, 3000 Boulevard Université, Sherbrooke, J1K OA5 Québec, Canada;

Gilles Patriarche, Jean-Christophe Harmand, Charles Renard : Chercheurs à l'université Paris-Saclay, CNRS, Centre de Nanosciences et de Nanotechnologies (C2N), 91120 Palaiseau, France

Richard Arès, Simon Fafard, Abderraouf Boucherif : Professeurs à la faculté de génie de l'université de Sherbrooke, Laboratoire Nanotechnologies Nanosystèmes (LN2) - CNRS UMI-3463 Institut Interdisciplinaire d'Innovation Technologique (3IT), Université de Sherbrooke, 3000 Boulevard Université, Sherbrooke, J1K OA5 Québec, Canada.

Date de soumission : 12 novembre 2020

État de l'acceptation : en évaluation

Revue : Science

Référence : [204]

Titre français : Observation de la croissance de germanium (Ge) sur graphène autoportant à l'intérieur d'un microscope électronique en transmission : Nouvelles perspectives tirées d'études en temps réel.

Contribution au document : Cet article contribue à la thèse en étudiant la VdWE des semi-conducteurs 3D sur couches suspendues de graphène à l'intérieur d'un TEM à haute résolution. Cette puissante technique a permis d'observer en temps réel et de contrôler la phase initiale de la germination qui ne peut être déterminée avec les techniques standards d'analyse ex-situ. De cette observation directe, on a pu élucider et établir les mécanismes gouvernant la nucléation et la croissance des matériaux 3D (cas du Ge) sur graphène. Ceci apporte des réponses à plusieurs questions fondamentales posées sur la nucléation de ces matériaux sur graphène. Les interactions entre les cristaux de Ge dans les doubles hétérostructures Ge/SLG/Ge à travers la couche de graphène ont été également étudiées. Dans ces hétérostructures la diffusion des atomes de Ge à travers la maille compacte du graphène a été démontrée. Ceci avait été considéré comme étant impossible compte tenu de la barrière de potentiel de la couche de graphène et de la compacité de sa maille. Cette observation met en lumière les différentes interactions qui existent entre le matériau semi-conducteur et le matériau 2D, chose qui restait jusqu'à là sans réponse précise.

Résumé français : La compréhension de la nucléation et des étapes initiales de la croissance des matériaux semi-conducteurs 3D sur le graphène, ainsi que leurs interactions mutuelles est essentielle pour les applications des hétérostructures hybrides (3D/2D). Dans cette étude, nous avons démontré de nouvelles perspectives à partir de l'observation en direct de la croissance de Ge sur monocouche suspendue de graphène (S-SLG) à l'intérieur d'un microscope électronique à transmission à haute résolution. Cette puissante technique a fourni une occasion unique d'observer de nouveaux phénomènes encore inexplorés qui n'étaient pas accessibles, jusqu'à présent, par les analyses ex-situ standards. Grâce à ces observations en temps réel, nous avons élucidé les interactions interatomiques à distance entre les cristaux de Ge à travers la couche de graphène dans les doubles hétérostructures Ge/S-SLG/Ge. Notamment, nos données montrent des preuves de diffusion verticale des atomes de Ge à travers la maille hexagonale compacte de la monocouche de graphène. Ce phénomène est attribué aux fortes interactions à distance des atomes de Ge à travers le graphène, en raison de sa transparence aux interactions interatomiques. En outre, des mécanismes clés régissant la nucléation et la croissance initiale de Ge sur S-SLG ont été mis en place. Ces découvertes mettent en lumière le mécanisme de croissance des matériaux semi-conducteurs sur monocouche de graphène et offrent une nouvelle voie vers des dispositifs hybrides semi-conducteurs/graphène à hautes performances.

In-situ transmission electron microscopy (TEM) observation of germanium (Ge) growth on freestanding graphene: New insights from real-time studies

Thierno Mamoudou Diallo^{1,2*}, Mohammad Reza Aziziyan^{1,2}, Roxana Arvinte^{1,2}, Gilles Patriarche³, Jean-Christophe Harmand³, Charles Renard³, Simon Fafard^{1,2}, Richard Arès^{1,2}, Abderraouf Boucherif^{1,2*}

¹Institut Interdisciplinaire d'Innovation Technologique (3IT), Université de Sherbrooke, 3000 Boulevard Université, Sherbrooke, J1K OA5 Québec, Canada.

²Laboratoire Nanotechnologies Nanosystèmes (LN2)-CNRS UMI-3463 Institut Interdisciplinaire d'Innovation Technologique (3IT), Université de Sherbrooke, 3000 Boulevard Université, Sherbrooke, J1K OA5 Québec, Canada.

³Université Paris-Saclay, CNRS, Centre de Nanosciences et de Nanotechnologies (C2N), 91120 Palaiseau, France

*Correspondence to: Thierno.mamoudou.diallo@usherbrooke.ca

Understanding the nucleation and initial growth kinetics of 3D crystals on graphene and their mutual interactions is essential for device applications of hybrid heterostructures. Here, we put forward new insights from real-time observations of Ge growth on freestanding single layer graphene (S-SLG) using in-situ transmission electron microscopy. This powerful technique has provided a unique opportunity to observe new and yet unexplored phenomena which were not accessible by standard ex situ analysis up to this point. Through direct observations, we elucidate remote interatomic interactions between the Ge crystals through the graphene layer in double heterostructures Ge/S-SLG/Ge. Notably, our data show evidence of vertical Ge atoms diffusion through the closely packed hexagonal ring of the SLG. This phenomenon is attributed to the remote interactions of Ge atoms through the graphene lattice, due to its interatomic interaction transparency. Additionally, key mechanisms governing nucleation and initial growth of Ge on S-SLG were established. These findings shed light on the growth mechanism of semiconductor crystals on graphene and provide a new pathway for disruptive hybrid semiconductor-graphene devices.

6.2. Introduction

Van der Waals (VdW) heterostructures, including 2D layered materials and conventional three-dimensional (3D) materials with surface dangling bonds, have ignited a great deal of interest because of the unique functionalities arising from this integration[205],[206]. Due to the VdW interactions, diverse practical device applications were attempted, such as

heterojunction electronics [207], [208], [209], mechanically transferrable optoelectronics [210], [211], and biomolecular electronic devices [212]. Among the various materials for these applications, graphene provides an ideal model for VdW attractions, since its honeycomb structure (sp^2 hybridization) has no permanent polarity or surface dangling bonds [213]. However, while fabrication of the heterostructures of 2D material on 3D material (2D/3D) by transfer or Van der Waals epitaxy (VdWE) [205] has been well established, the epitaxial growth of single crystalline 3D on 2D heterostructures has been challenging. This is mainly due to the dissimilar chemical bonding and structure across the interfaces between 3D and 2D materials [205], [214] as well as the low surface energy of 2D materials (graphene for instance) [22]. Some of these challenges were highlighted during the growth of GaAs, InP, silicon (Si) and Ge on graphene [22], [215], [216]. More recently, atomic interactions across a single graphene monolayer (1ML) has been demonstrated using the so-called remote epitaxy, where large areas of GaAs single-crystalline layers were epitaxially grown on 1ML graphene-coated GaAs wafers [24]. More recently, the remote epitaxy has been proven to be applicable to grow perfect single-crystalline films of various compound materials on graphene coated substrates [217], [5]. Such a discovery provided a significant step towards advancing the field of VdWE of 3D/2D materials. However, despite outstanding achievements and progress in understanding of the underlying mechanisms governing such remote epitaxial effects, a more descriptive understanding of nucleation and growth mechanisms is still required to obtain perfectly planar layers through this technique. Such an achievement would enable a wider deployment of VdW heterostructures in cutting-edge technologies. Therefore, studying the nucleation and growth mechanisms, such as how nuclei are formed, how they evolve in nanomaterials and interact with the underlying substrate are but a few of the most interesting current topics in materials science [218]. For this reason, we have identified high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM), which provides real-space images as well as atomic-resolution information on the nucleation and early stage growth, as a probe for such atomistic phenomena.

In this study, we report nucleation, growth mechanisms, and interatomic interactions governing VdWE on single layer graphene (SLG). The insights were extracted from real-time observations of the nucleation and initial growth of germanium (Ge) on suspended single layer graphene (S-SLG) by using a TEM. The direct TEM observations allowed us to examine details of the nucleation and initial behavior with atomic resolution and elucidate their kinetics. We

also report direct experimental observation of the Ostwald ripening process, which governs the coarsening of the Ge particles on S-SLG. The crystalline structure of the crystals and the adsorption sites of Ge adatoms on the SLG were also investigated. Most importantly, due to remote interatomic interactions, our work demonstrated vertical Ge diffusion through the SLG from Ge/S-SLG/Ge double heterostructures. Such heterostructures (3D/2D/3D) are formed because of the use of S-SLG and ultra-high vacuum chemical vapor deposition (UHV-CVD) since in such a configuration, Ge nuclei are growing from both sides of the SLG. These findings provide new insights, which are not accessible with standard *ex situ* techniques, on the remote interatomic interactions, the nucleation and growth processes from real-time TEM observation, a unique vantage point that sheds light on dynamic aspects.

6.3. Results and Discussions

6.3.1. Nucleation of Ge on S-SLG

Fig. 6-1 illustrates the analysis of the *in situ* TEM observation of Ge growth on a suspended single layer graphene during nucleation and at early stages of growth process.

Prior to the *in-situ* growth observation, the experiment started with fabrication of the freestanding single layer graphene (Fig. 6-1A) on E-chips (heating membranes). The graphene layers were transferred on the host substrate (E-chips) using an easy transfer process. The E-chips are made of a heated silicon carbide (SiC) membrane patterned with holes and supported by a Si substrate. More details on the graphene transfer and the sample preparation are given in the methods section (supplementary materials). The samples were then loaded in a UHV TEM column that is combined with an epitaxial growth chamber. The growth was performed by UHV-CVD.

The use of *in situ* TEM allows the direct observation of epitaxial growth at the atomic level and, more importantly, obtaining quantitative kinetic data. The recent works that were carried with this technique have contributed significantly to the understanding of the nucleation and growth mechanisms of nanowires [219], [220]. However, a major concern, on which negligible progress has been made, is establishing the role of the nucleation process in the epitaxial growth of materials, particularly in the case of Van der Waals epitaxy on layered materials such as graphene. Real-time study of nucleation and growth mechanism on

freestanding graphene can provide indispensable information on this subject, making in situ TEM an impeccable tool that can contribute significantly to the advancement of this area.

The nucleation process of Ge crystals on the freestanding graphene was primarily investigated since it is the most important stage during crystalline growth. By heating the samples, at different temperatures, and exposing them to a flux of digermane gas (Ge_2H_6), Ge crystals nucleate on the clean graphene, as shown in Figs. 6-1A and 6-1E. It is assumed in these images that the graphene surface had a certain amount of coverage from Ge adatoms that were moving through a standard surface diffusion process. The surface was also considered to be under a “supersaturation regime” i.e. the Ge atom concentration (atoms/cm^2) is constant in the timescale of the images. When Ge adatoms, encounter each other, there is a chance that they form a bond (covalent), which produces a nucleus. As it grows, the nucleus is constituted of internal and periphery atoms. For instance, in the Fig. 6-1C, the internal atoms (hatched red circles) are surrounded by six neighbors, whereas the periphery atoms (blue) are surrounded by less than six neighbors and therefore have more dangling bonds. According to the thermodynamics of nucleation, the total Gibbs free energy of a system depends on the chemical bonds that are part of the system. Therefore, as an initial perception, it is less probable that an internal atom leaves the germ (breaking six bonds and creating six dangling bonds), while a periphery atom can more easily leave because it must break fewer bonds to do so. In the same way, new adatoms are constantly impinging on the germ periphery from the supersaturation. If the rate of uptake of adatoms at the germ’s periphery surpasses the rate of escape, the germ grows.

During the growth of Ge on graphene, due to the lack of dangling bonds on the surface, the crystal structure of the germs tends to follow the order of graphene lattice through Van der Waals forces. The nucleation on graphene was reported to take place at the defect sites on the graphene [221], on the specific sites on graphene lattice, which are the favorable adsorption sites for III/V and IV adatoms [222], and on the sites induced by deposited metal catalysts such as gold (Au) [216]. In our study, we observed that Ge can be nucleated on the clean surface of graphene without defects or metal catalysts, as presented in fig. 6-1A. Moreover, regardless the growth temperature, we noticed that the nucleation maintains a Frank and Van der Merwe (FM) growth mode, by opposition to the Stranski-Krastanov (3D growth) observed in large mismatch material systems. Since the lattice mismatch between the two materials is very large, the FM

mode confirms that there are likely few, if any covalent bonds between the Ge layer and the underlying graphene, confirming the VdW bonding nature of our system. The weak bond strength typical of VdW favors the elastic relaxation of the Ge germs.

Fig. 6-1A shows a TEM image of Ge germs during the nucleation process. This nucleation was obtained at a growth temperature as low as 220 °C. At growth temperatures higher than 220 °C, we found that the nucleation on the clean graphene is much more challenging due to the low surface energy of the graphene and the high diffusion length of the adatoms at those temperatures. *Periwal et al.* reported that during the growth of Ge on graphene with no-catalyst, sticking and dissociation directly on the substrate were very slow, and temperatures higher than 360°C were necessary to achieve a measurable Ge growth rate [216]. In our case, we observed the opposite effect. Nucleation was much easier at the lower temperatures rather than the higher ones. This insight difference could be explained in terms of the number and the quality of graphene layers before the growth process. In our study, to have highly crystalline quality, germs were nucleated at low temperatures, then they were annealed at temperatures higher than nucleation temperatures. Therefore, for nucleating on the suspended single layer graphene, our strategy was to use two steps nucleation: nucleating at low temperatures due to the decreased diffusion length and the increased adsorption, and then annealing the resultant germs to improve the crystalline quality. However, in the cases where nucleation was achieved at high temperatures (350 to 600 °C) only one step growth was performed (Fig. 6-1E). From Fig. 6-1A we can see that the Ge nucleates (black spots) and then grow (see movie S1). Circular germs with an average area from 1.5 to 2 nm² were obtained (Fig. 6-1B). We can also notice that particle growth and nucleation occurred in parallel (see germs highlighted by arrows in Fig. 6-1A, showing examples of early-stage growth).

From the growth video (movie S1), due to the high resolution of the used TEM, we can see that germs are formed and desorbed until they reach a stable size, enabling the energetically favorable nucleation. This is illustrated in the Fig. 6-1B, showing the size of Ge particle that allowed a viable nucleation. It shows the clear evidence that to nucleate, size of germs should surpass a critical value. Such a critical size, comparable to the one predicted by the classical nucleation theory (CNT) [41], [42], corresponds to the minimum size at which a particle can survive and grow without desorption. As determined by the CNT, the critical size depends on the surface energy of the nucleus and the variation in the Gibbs free energy (per unit of volume)

during the nucleation [42], [223]. Therefore, germs with a size less the critical value are not stable, and the free energy of the system is decreased by their dissolution (movie S1). Similarly, germs with a size above the critical value are energetically stable and their growth decreases the free energy of the system. Based on Fig. 6-1B, the critical size is determined to be between 0.7 and 1 nm²; thus, during the nucleation process, particles under 0.7 nm² were vanished after a certain period and could not nucleate. This is clearly observable from the growth movie S1. These sizes are comparable to those predicted by the CNT. However, due to the very short lifetime of subcritical germs (in the order of ns) and the temporal resolution of the used TEM, it is difficult to observe germs under the critical size. Therefore, even though the sizes are similar, we cannot confirm with certainty that the critical size found in this work is the one predicted by the CNT.

During the whole process, most of the Ge particles are circular as shown in Fig. 6-1E. This is explained by the isotropic nature of the Ge germs and the high surface tension at the interface between the graphene and the Ge particles due to the lack of dangling bonds. Moreover, the optimized circular form of the germs is a consequence of the system energy minimization by reducing the number of dangling bonds. This leads to the assumption that there is an extreme mobility along the germ's periphery, which leads to an optimized circular form. The extreme mobility along the Ge germ is expected since the Ge particles and the underlying graphene are only attracted by Van der Waals force [224]. In fact, during the Ge growth on graphene, Ge dimers do not form bonds with the graphene due to the fact that the Van der Waals gap formed between the Ge and the graphene is much longer than the Ge-C bond length. The theoretical bond length for Ge-C is 1.95 Å, whereas the Ge atoms are found to be about 2.56 to 2.59 Å above the graphene [225]. Therefore, the Ge germs are floating at the top of the underlying graphene substrate, making the atom's diffusion at the peripheries very high.

Along with the conventional crystalline growth by means of adatoms from the vapor phase, frequent particle coarsening events could occur during the nucleation process. Fig. 6-1D shows the density of visible particles as a function of times. At the early stage of the growth, the number of visible germs gradually increased and reached a first maximum around 100 s. Subsequently, with the particle coarsening, the density of the particles decreased significantly and reached a minimum at around 120 s. Later a second increase in the number of particles was observed, which continued up to 150 s. This was due to new nucleation events. Finally, after

150 s, the number of particles dropped drastically and eventually settled at a constant value. As observed in the growth videos, the decrease of the particle density was mainly due to the coarsening events between individual germs. Therefore, when nucleation dominates the coarsening, the number of particles increases otherwise it decreases. In the static regime, either there was no new nucleation and coarsening events or the number of events for the two processes became similar.

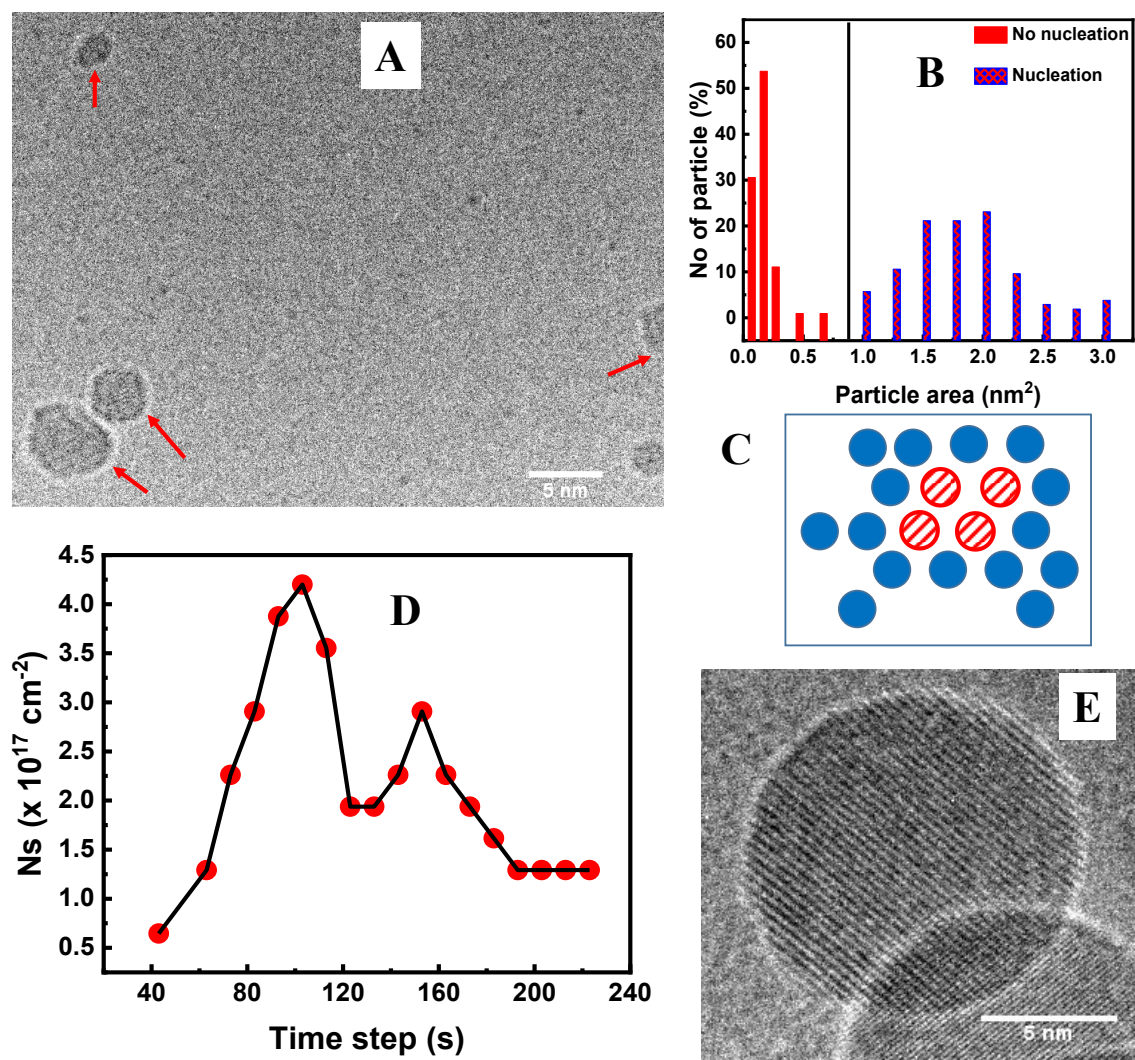


Figure 6-1 : Analysis of in situ TEM growth of Ge on suspended single layer graphene (S-SLG). (A) TEM image of Ge germs during the nucleation process. Some germs are growing while others are still nucleating (see red arrows). (B) Particle area distribution showing the limit size enabling the nucleation of Ge on the S-SLG. (C) Schematic illustration of different types of atoms in a germ. Blue circles are periphery atoms with dangling bonds and hatched red ones are internal atoms (D) Number of visible particles versus time steps. The germ areas were determined from HRTEM growth videos. (E) High-resolution TEM image of a Ge crystal during the growth process.

6.3.2. Nucleation and growth kinetics

To analyze Ge growth on the S-SLG and determine the mechanisms governing the growth process, we followed the lateral expansion of Ge germs in real-time videos recorded during the in situ TEM observation of the growth. The analysis of the data is presented in Fig. 6-2. The sequence of HRTEM images of the nucleation and the early stage growth of germs grown at 350°C, are illustrated in Fig. 6-2A. At 350 °C, the first stable germ nucleated after approximately 44 s. Before the appearance of that first stable germ, nucleus under the critical size defined previously were appearing, and disappearing as observed in the growth videos. As shown in this figure, following the initial nucleation, the Ge germs show a continuous increase of size and maintain a very optimized circular shape during the early stage growth and eventually in the late stages. The circular shape is maintained even after a coalescence event of the particles. These germs are crystalline and the uniform contrast within the whole germ indicates that the germs are made of single layers.

To determine and understand the growth kinetics of Ge on S-SLG, we extracted the lateral growth rate as a function of the area of the germs from image sequences such as Fig. 6-2A. The results of the analysis are presented in Fig. 6-2B, where the rate of lateral expansion (dA/dt) is plotted versus the area (A) of the Ge germs for different growth temperatures (350, 400 and 600 °C). We suppose that the nucleation and the growth processes of the Ge crystals are treated by consideration of the atomic processes such as adatom capture, surface diffusion and re-evaporation.

During the Van der Waals epitaxy (VdWE), particularly in the case of Ge on graphene, the surface diffusion barrier is significantly decreased by the VdW bonds [22], resulting in a large diffusion coefficient for the adatoms. This means that an adatom has a high probability to find an existing stable germ before another adatom is deposited in its vicinity to enable nucleation. Consequently, the growth process on graphene is more likely to be limited by the adatom attachment rate at the peripheries of existing nuclei that are above the critical size.

Our simple kinetic model, based on the framework of Robinson and Robins model [226], assumes that Ge germs nucleate with a circular shape at a critical size and that the nucleation arises from the crystallization of a supersaturated fraction of Ge adatoms. Therefore, we could

write that the growth rate of Ge nuclei is the difference (competition) between Ge adatoms attaching to the nucleus peripheries and those leaving:

$$\frac{dA}{dt} = k_a C_{gr} \sqrt{A} - k_e \sqrt{A}, \quad (6-1)$$

Where A is the nucleus area, C_{gr} is the concentration of Ge adatoms on the graphene surface, k_a and k_e are constants that define the equilibrium concentration of Ge adatoms. From equation (6-1), the rate of atoms arriving ($k_a C_{gr} \sqrt{A}$) is proportional to C_{gr} and to the perimeter of the Ge nucleus ($A^{1/2}$), and $k_e A^{1/2}$ is the rate of atoms desorbing from the nucleus. Since the nuclei are circular, the surface area is defined by: $A = \pi r^2$, with r the nucleus radius.

In the Fig. 6-2B, the graphs are well fitted by equation (6-1), in which the growth rate does not tend to zero for $A \rightarrow 0$. The finite intercept, i.e. the finite rate dA/dt for $A=0$ is because at an area below the critical size, the growth rate becomes negative since the subcritical nucleus is evaporating. This shows that at the beginning of the nucleation process the Ge atoms are primarily adsorbed on the graphene surface. The fitting of the graphs in Fig. 2B supports that the growth of Ge on S-SLG is controlled by the Ge adatom attachment rate at the nuclei peripheries. This was predictable, since during the growth of Ge on graphene, the Ge nuclei are floating at the top of the underlying graphene substrate, making the atom's diffusion at the peripheries very high. Note that for the growth at 350 °C, in addition to equation (6-1), there is a contribution from a linear dependence with the surface area. Therefore, in that case the graph is fitted by $dA/dt = k_a C_{gr} \sqrt{A} - k_e \sqrt{A} + A$. This linear aspect shows the evidence that the Ge germs also grow by adsorption of the Ge atoms from the vapor phase directly onto the peripheries of the existing nuclei. A similar observation was previously reported during the SnS growth on graphene layers [227]. The same growth mechanism was observed for the different explored growth temperatures (Fig. 2B). However, for identical flux of digermane during the CVD growth, the lateral growth rate increased considerably faster with the area of the germs at the lower growth temperature (Fig. 2B). The fact that the growth rate increases faster at lower temperature, suggests that the adatom evaporation part of the growth process plays an important role. As the temperature is lowered the germ grows faster, because it loses fewer atoms to evaporation, which is competing with the growth process. This is in good agreement with the Robinson and Robins theory [226], which states that at low temperature the density of adatoms

is controlled primarily by the rate at which adatoms are captured by growing nuclei and thus the rate of re-evaporation is negligible.

Fig. 6-2C shows the lateral growth rate as a function of area for three selected particles (P1, P2 and P3), as examples, at a growth temperature of 400 °C. The growth rate of the three particles has the same trend, indicating they could be described by the same physical mechanism. These observations show the clear evidence that, regardless of the growth temperature, growth of Ge on a single layer graphene is governed by the same mechanism i.e. mainly limited by adatom attachment rate at the peripheries of growing nuclei.

We also analyzed the evolution of the particle area as a function of growth time to determine the kinetics of the coalescence mechanism. The particle size as a function of growth time at different growth temperatures (350, 400 and 600°C) is shown in Fig. 6-2D. Moreover, for the three selected particles (same as Fig. 6-2C), the particle size as a function of growth time at 400 °C is presented in Fig. 6-2E. Here, the effective particle size of $D = 2 \times \sqrt{A}/\pi$ was used, where A is the area of the germ extracted from the growth videos. For time lapse after 75 s (Fig. 6-2E), not shown in the figure, we observed that particles resulting from coarsening events exhibit a jump of particle area (see Fig. 6-8B) following each coarsening event. A similar observation was reported during the growth of platinum nanocrystals [228]. In fact, stable germs were growing through multiple coarsening events, which minimized the total free energy of the system. In fact, compared to big germs, small particles have higher energy due to a larger surface-to-volume ratio. Therefore, the system minimizes its total energy by forming big germs through the coarsening process.

During the crystal growth, the coarsening of the particles can be described by the Ostwald ripening (OR) process, which involves the growth of larger particles at the expense of the smaller ones. The OR is due to the difference in chemical potential that arises from the difference in the radius of curvature of the particles. Thermodynamically driven spontaneous process, the OR occurs because larger particles are more energetically stable than the smaller ones. Therefore, the driving force for the OR is the minimization of the total surface free energy. According to the Gibbs-Thomson equation [46], the adatom concentration at the surface of larger particles is lower than that of smaller ones. This results in concentration gradients that lead to adatoms flowing from small particles to larger ones. The OR process is described by the

classical kinetic model of Lifshitz-Slyozov-Wagner (LSW) [45], [44]. The general kinetic equation for the OR is defined by equation (6-2), where D and D_0 are the mean particle sizes at time t and t_0 , k_{OR} is a material constant that depends on temperature, and n is an exponent relevant to the coarsening mechanism.

$$D - D_0 = k_{OR}(t - t_0)^{1/n}, \quad (6-2)$$

From equation (6-2), it can be noticed that the particle size increases regularly with the increase of the time and the ripening curve of size against time fits the parabola. The mechanism controlling the OR process is determined by the exponent n values. For a physical meaning, n should have values from 1 to 5. When $n = 1$, the growth is linear and is controlled by the attachment-detachment reactions at the peripheries [49]; when $n = 2$, the ripening is purely attachment limited [229]; when $n = 3$, the growth is purely controlled by the volume diffusion (infinite attachment rate at the germ's boundaries) [229]; when $n = 4$, the growth is controlled by the dissolution kinetics at the particle-substrate interface [44], [51].

Given the relation between the size (D) and the area (A) of particles ($D = 2 \times \sqrt{A/\pi}$), the evolution of the particle area versus time will be as follows: $A \sim t^{(2/n)}$. In our experiments, curves in the Fig. 6-2D and 6-2E are well fitted by a combination of two equations in the form of (6-2). We found that the best fit is obtained when $n = 1$ and $n = 2$. Therefore, the fitting equation in the case of $t_0 = 0$ is in the form given by equation (6-3), where A_0 is the starting size, B and C are constants:

$$A = A_0 + Bt + Ct^2, \quad (6-3)$$

$n = 1$ and $n = 2$ suggest that the kinetics of the OR process are governed by the rate of attachment-detachment process at the germ boundaries i.e. attachment-limited regime. In that regime, the attachment and the detachment at the germ boundaries is slow compared to the diffusion of adatoms on the surface of the layered material. Similar growth kinetics were observed for different temperatures (350, 400 and 600 °C) (Fig. 6-2D) and for different germs at the same temperature (Fig. 6-2E). This is consistent with the growth mechanism determined in Fig. 6-2B and 6-2C. The fitting parameters are summarized in the table 6-1 of the supplementary materials.

These experimental results illustrate that the real-time observations of material growth processes on graphene provide crucial afresh insights into the crystal growth mechanisms and

kinetics, which are not directly accessible with conventional ex situ analyses after the growth. For instance, from the growth videos (movie S1), the critical size that enabled nucleation on S-SLG was experimentally determined, whereas, up to now, the critical size during crystal growth in several material systems was estimated from theoretical calculations. We also experimentally observed that the coalescence process of the particles is extremely fast, and it is governed by the Ostwald ripening (movie S2). The Ge germs are always circular during early and late stages of the growth, which means that the islands are optimized to minimize their total energy. This is due to the extreme mobility of the adatoms (high diffusion rate) along the island periphery since it is weakly bonded to the underlying graphene layer through Van der Waals interactions. Germs are almost floating on the graphene substrate. Notably, the growth videos allowed us to establish the kinetics governing the nucleation and the growth mechanisms of Ge on S-SLG, which have not been elucidated prior to the present work. To the best of our knowledge, such insights on the growth kinetics on S-SLG are demonstrated for the first time and can be obtained only in the case of individual particle considerations. Growth trajectories for individual particles are only available in the case of real-time studies. Therefore, such observations cannot be obtained in standard analyses, where the growth trajectories are determined for the ensemble and not individual particles.

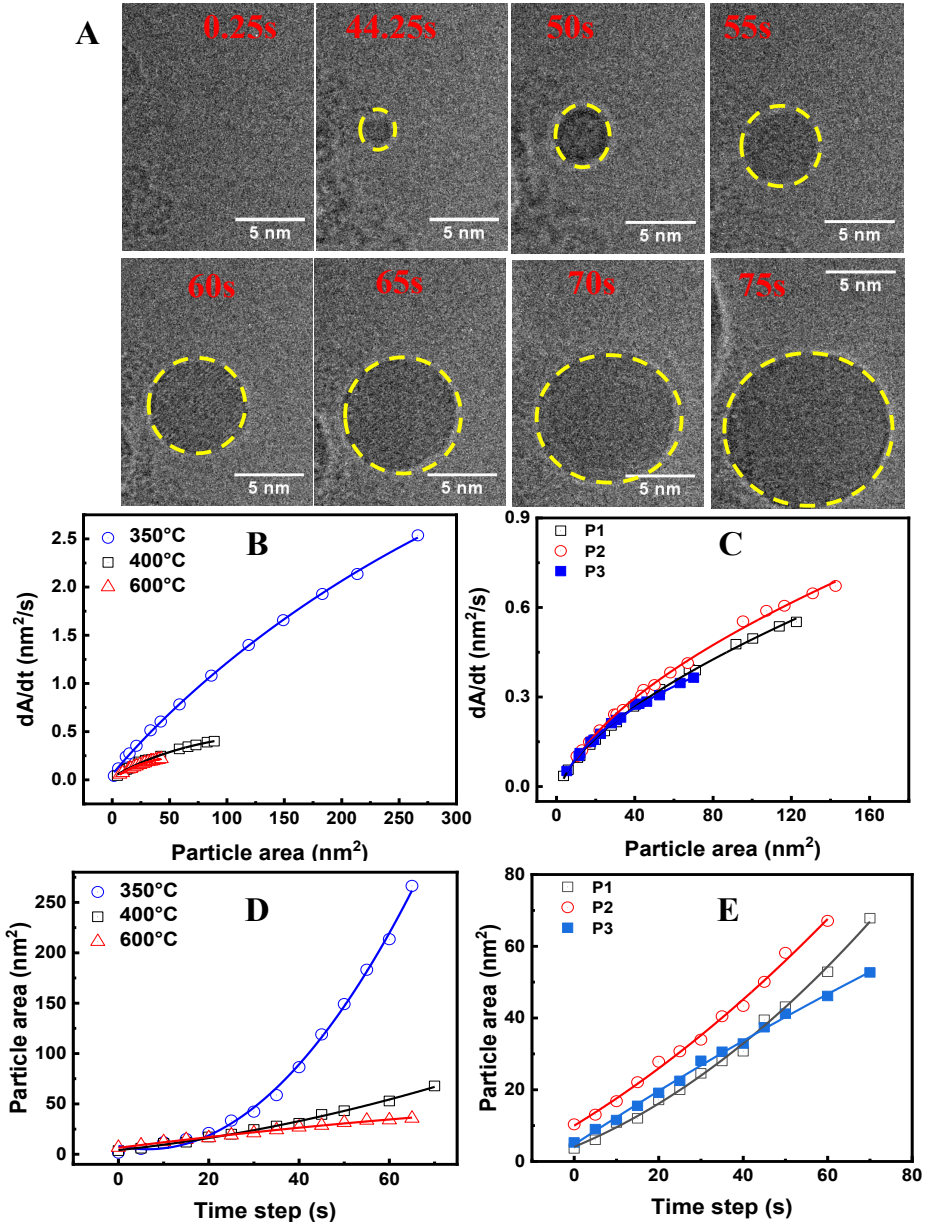


Figure 6-2 : Analysis of the kinetics of Ge growth on S-SLG from real-time TEM observations: (A) HRTEM image sequence showing the nucleation and initial growth of a single Ge germ on S-SLG at $T_g=350^\circ\text{C}$. (B) Analysis of the Ge lateral growth rate (dA/dt) as a function of the particle area, A , at 350, 400 and 600 °C. (C) lateral growth (dA/dt) as a function of the particle area (A) for 3 different particles at 400 °C. (D) Particle's area versus elapsed time from the initial nucleation presented in (B). (E) Area as a function of elapsed time for the 3 particles presented in (C). The particle areas were measured from the growth videos. All analyzed nuclei showed the same general growth behavior.

6.3.3. Crystalline structure and epitaxial relationship of Ge crystals

Fig. 6-3 illustrates Ge crystals and their crystalline structure during the real-time studies of Ge growth on freestanding single layer graphene. Fig. 6-3A and 4C show the HRTEM images

of Ge crystals grown at two different temperatures, 350 and 600 °C, respectively. From these images, we notice that Ge germs are crystalline and defects free. In the range of studied growth parameters, we found that Ge crystals are diamond cubic (DC). However, depending on the growth temperature, we observed different crystalline orientations. At 350 °C, the DC Ge crystals are mainly formed by the family of (220) planes, which have a zone axis of [111]. In this case, the epitaxial relation of the interface between the DC Ge crystal and the underlying single layer graphene is in the form (220) Ge || (10-10) Gr. At such a growth temperature, 60% (3 out of 5) of the crystals follow (220) Ge || (10-10) Gr epitaxial relationship. It is worth mentioning that in the (111) plane of the cubic semiconductor, the atoms have a hexagonal symmetry like the carbon atoms in graphene. This is evident from the Fast Fourier Transform (FFT) pattern in Fig. 6-3B, which is the FFT of the Ge crystal presented in Fig. 6-3A. In Fig. 6-3B, the Ge atoms are almost aligned with those of C in the graphene layer. At 600 °C, Ge crystals are still DC, but with another crystalline orientation ([220]). Fig. 6-3C and 6-3D show a crystal grown at 600 °C and its FFT pattern, respectively. From Fig. 6-3D, the average d-spacing was found to be 0.361 nm, which corresponds to the theoretical d-spacing (0.366 nm) of (111) family planes (see table 6-1 for experimental and theoretical values of d-spacing for some crystals at 600 °C). Therefore, in Fig. 6-3D, the crystal is formed of (111) planes, which have a zone axis of [220]. In addition to (111) planes we can notice the (220) planes of the Ge crystals. However, in this case, the epitaxial relation of the DC Ge crystal / Gr interface cannot be determined since we were not able to identify the graphene spots in the FFT pattern after the growth process. The above-mentioned statistics are obtained in the case of crystals grown on the clean graphene (200 to 300 nm wide regions). However, it is worth mentioning that the PMMA residues remained during the cleaning process of the graphene layers prior to the growth significantly prevent the nucleation on the clean graphene. This is because the residues act as preferential nucleation sites resulting in polycrystalline layers with different orientations (see Fig. S2D and S2E of the supplementary materials). This provides a further evidence that the major limitations during the in-situ growth on graphene are the cleaning processes and the quality of the layers, which control the nucleation process. Therefore, in order to properly study the nucleation and growth mechanisms, graphene layers should be defects and residues free.

To clearly show the position of the Ge atoms with respect to those of carbon (C) atoms in the graphene layer, we plotted the schematic illustration of the FFT patterns for each of the

preferential adsorption sites on graphene. Fig. 6-3E and 6-3F illustrate the schematic diffraction patterns showing the Ge and C atoms' positions in the T-site and the B-site configurations, respectively. By analyzing several diffraction patterns of the Ge crystals such as Fig. 6-3B and 6-3D, we show the evidence of the preferred sites for Ge atoms adsorption on graphene. In the case of samples grown at 350°C ((220) planes) such as in Fig. 6-3B, the Ge atoms are preferably adsorbed at the top (T-site) of the C atoms of the graphene layer. Another preferential site on graphene, which we did not observe in this study, is the configuration where the Ge atoms are adsorbed on the bridge site (Fig. 6-3D) of the graphene layer at which the Ge atoms are positioned at 30° angle with respect to the C atoms. This shows a clear evidence that the Ge atoms are not randomly deposited on the graphene, but there is a preferential adsorption site depending on the crystalline orientation. In fact, depending on the total adsorption energies, the possible adsorption sites for the semiconductor atoms on graphene layers are top (T-site), bridge (B-site) and hollow sites (H-site) [22], [230], [231]. In the T-site adsorption, the adatom is positioned directly above a carbon atom in the graphene layer. In the B-site, the adatom is located at the middle of the bridge between carbon atoms (C–C bond). For the H-site, the adsorbed atom is located at the center of the graphene hexagon structure. To determine the stability of the different adsorption sites, theoretical calculations of the adsorption energies of group IV atoms have been reported [225], [232], [233]. These calculations showed that the most stable and preferential adsorption site for Ge atoms on single layer graphene is the bridge site of the hexagonal structure, and the unstable and unfavorable site is at the hollow part (H-site). However, *Gao et al.* [232], reported that the adsorption energies of Ge at B- and T-sites are quite similar when the diffusion barrier between them disappears; thus, Ge atoms can adsorb on a B-site as well as a T-site. This is evidenced by our experimental data (Fig. 6-3B), where at 350 °C Ge adatoms are adsorbed at the T-site. Moreover, the Ge adatoms on graphene have a very low migration energy [234], thereby they can move very easily on the graphene surface, even at room temperature (very low diffusion barrier). This is consistent with the extreme mobility of adatoms observed during the Ostwald ripening process (movie S2). As previously mentioned, the adsorbed Ge species do not form bonds with graphene, they are only attracted by Van der Waals forces. This is because the theoretical bond length for Ge-C (1.95 Å) is less than the gap formed between the Ge atoms and the underlying graphene layer (2.56 to 2.59 Å) [225].

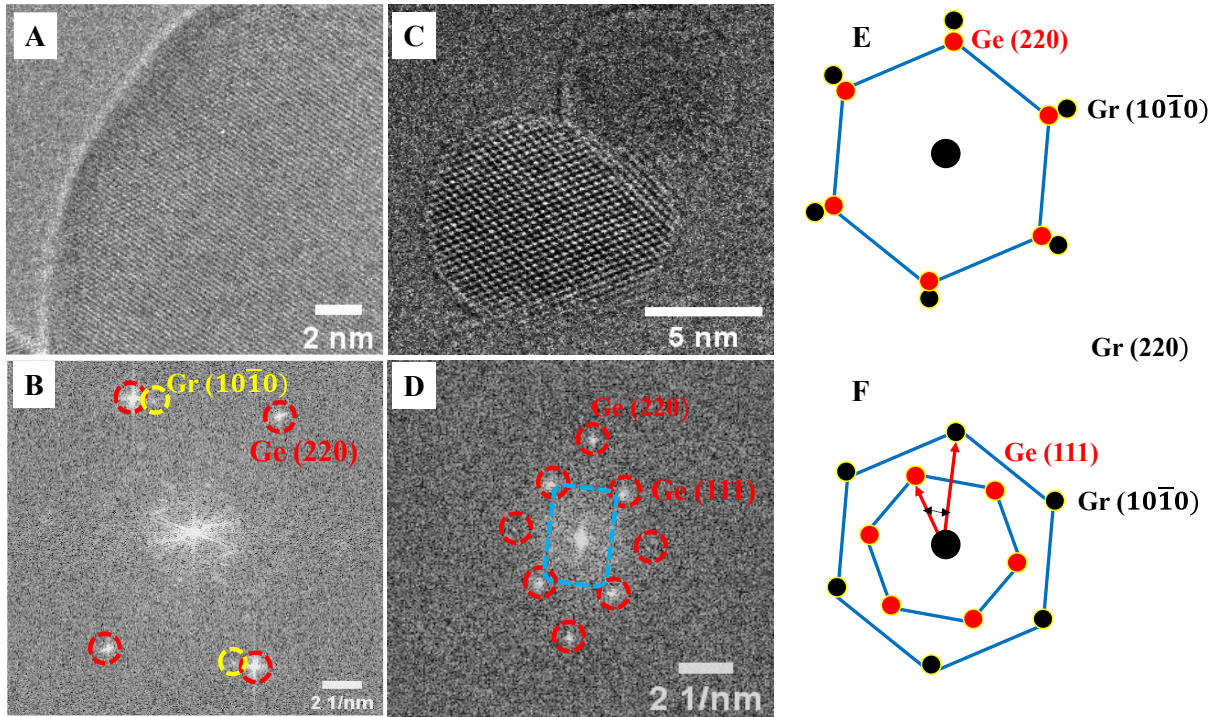


Figure 6-3: Crystalline structure and epitaxial relations of the Ge particles during the in-situ growth on S-SLG. (A) HRTEM of a Ge particle grown at $T_g = 350\text{ }^\circ\text{C}$, showing the atomic planes, (B) FFT image of the Ge particle presented in (A) showing the relative position of the Ge atoms in (220) planes with respect to the graphene layer. Spots are family planes of (220), which has an axis zone of (111). Those germs have an interface (220) Ge \parallel (10-10) Gr. In this configuration Ge atoms are at the top of the graphene atoms i.e. the Ge atoms are adsorbed in a T-site (top) on the single layer graphene. (C) HRTEM of a Ge germ deposited at $T_g = 600\text{ }^\circ\text{C}$, showing a crystal in the zone axis, (D) FFT image of the Ge crystal presented in (C) showing (111) planes, which have a [220] zone axis. Here, the germs are diamond cubic, but we are not able to identify the graphene spots after the growth of Ge. (E) schematic representation of diffraction patterns, showing the position of Ge and C atoms in the configurations of T-site presented in (B). (F) schematic representation in the reciprocal space of the theoretical B-site. Red and black circles are Ge and C spots, respectively.

6.3.4. Particle coarsening mechanism: Ostwald ripening

The analysis of the particle coarsening during the in-situ growth of Ge on S-SLG is presented in Fig. 6-4. Fig. 6-4A shows the sequence of a ripening process during the particle coarsening. The areas of P1, P2, P3 and P4 are 252.1, 78, 44.2 and 51.5 nm^2 , respectively. P2 and P3 are ripened by P1, which is the biggest particle. By examining the distances separating the particles ($P1P2 = 1.02\text{ nm}$, $P2P3 = 1.217\text{ nm}$, $P2P4 = 0.907\text{ nm}$, $P1P3 = 1.986\text{ nm}$), one would have expected that the coarsening happens first between the closest particles i.e. P2 and P4. However, the coarsening was triggered with the largest particle (P1), which is energetically the most stable particle, due to the lower circumference to surface ratio. The larger particles grow

at the expense of the smaller ones. This confirms that the coarsening process is proceeded by Ostwald ripening and the process is extremely fast (movie S2). This also demonstrates the critical role of the size of the particle during the ripening process. The ripening is triggered at a specific distance between the involved particles, called the diffusion distance, enabling the interparticle transport of single atoms. The analysis of growth videos showed that to trigger the fast ripening, the distance between the particles should be less than or equal to 2 nm. During the ripening, several processes are involved including Van der Waals attractions and repulsion forces. These interactions can be described by the Lennard-Jones potential [38]. Moreover, we observed that the resulting particle area after the ripening process is not a superposition of the initial areas of the involved particles before the process. This is clearly illustrated in the Fig. 6-8A of the supplementary materials. From this figure, the two involved particles have initially areas of 44.5 and 107.7 nm², respectively. A superposition would have resulted in a particle area of 152.2 nm², but in this case the area of the resulting particle is found to be 127 nm², which is less than the superposition value. Therefore, during the ripening process the particle areas did not add up but rather there was a reorganization of atoms after the process. This could be explained by partial evaporation of atoms during the particle ripening. In fact, the energy made available by the coarsening process due to the decreasing of the total surface area (total energy minimization) may, in principle, cause the evaporation of some of the material (generally the periphery atoms with fewer bonds and smaller linear energy because of the 2D structure of the nucleus) [38].

Another coarsening event is presented in the Fig. 6-4B. In this case the involved particles are both larger than previous case. Interestingly, the process resulted in the formation of a grain boundary (GB), identified with the yellow line, after the coarsening process. This illustrates a classical coalescence between two nuclei with a GB. P1' and P2' have areas of 301 and 373 nm², respectively, and are separated by 0.58 nm. As we can see from the growth video (movie S3), the coalescence is very slow in this case, compared to the previous observed ripening (Fig. 6-4A), and the GB cannot be removed once it is formed. During particle coalescence, the process may be accompanied by a release of energy due to the reduction in the total surface area. The local resulting rise in temperature cause a fast recrystallization process for particles of size less than a critical value, let us say A_c , depending on substrate temperature [38]. However, for sizes

larger than A_c , no reorganization of the particle takes place, or it is very slow, and a GB remains in the resulting particle (Fig. 6-4B).

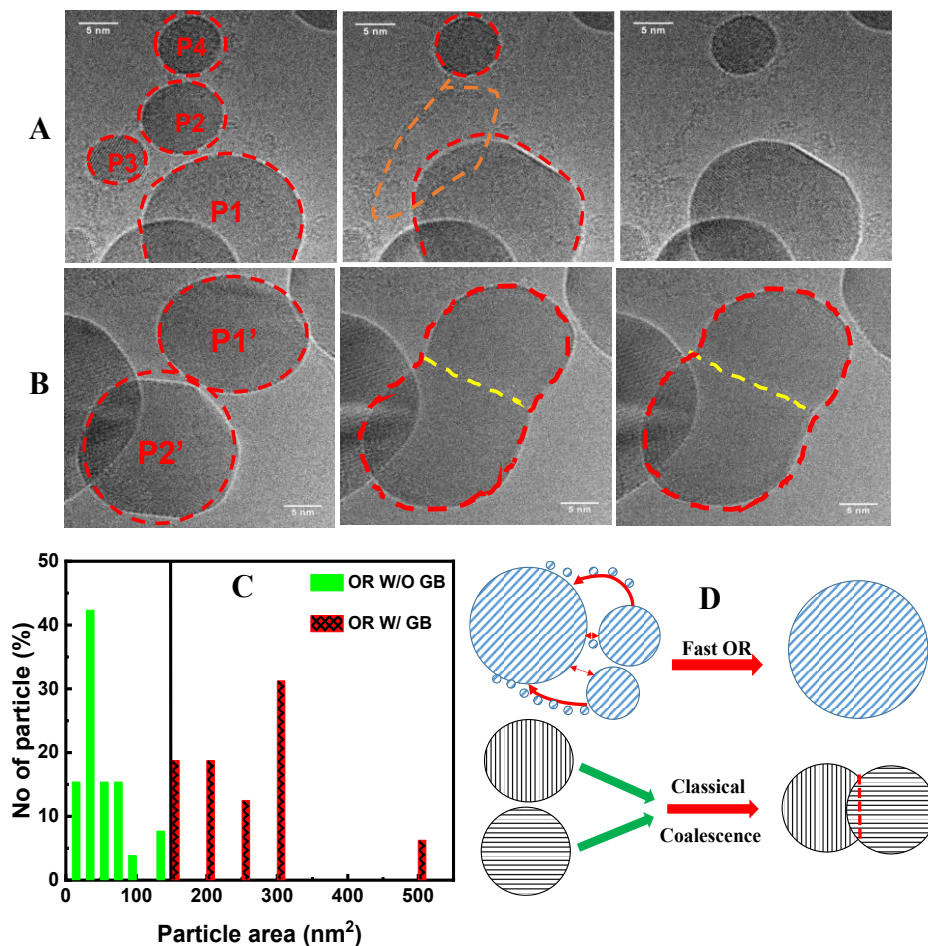


Figure 6-4: Analysis of the particle coarsening during the in-situ TEM observation of Ge growth on S-SLG. (A) HRTEM images showing the sequence of a very fast Ostwald ripening process resulting in a single crystalline particle, bigger than the original constituent particles, without a grain boundary (W/O GB), at $T_g = 400^\circ\text{C}$. the particle areas are as follows: $P1 = 252.1 \text{ nm}^2$, $P2 = 78 \text{ nm}^2$, $P3 = 44.2 \text{ nm}^2$, $P4 = 51.5 \text{ nm}^2$. These particles are separated by: $P1P2 = 1.02 \text{ nm}$, $P2P3 = 1.217 \text{ nm}$, $P2P4 = 0.907 \text{ nm}$, $P1P3 = 1.986 \text{ nm}$. (B) HRTEM images showing the sequence of particle coalescence process resulting in a particle with (W/) a GB (yellow line). $P1' = 301 \text{ nm}^2$, $P2' = 373 \text{ nm}^2$ and $P1P2 = 0.58 \text{ nm}$. The images both in A and B are separated to each other by 0.25 s (C) Plot of particle area distribution illustrating the critical size that enabled particle coarsening W/O GB during the in-situ growth of Ge on S-SLG. The germ areas were determined from HRTEM growth videos. (D) schematic illustration of OR and classical coalescence processes.

The analysis of several coarsening events through growth videos assisted in determining the critical size that enabled the coarsening of germs without the formation of GB. The result of the analysis is illustrated in Fig. 6-4C, where a distribution of the particle areas is plotted. From

this figure the existence of a critical size resulting in single orientated particles is obvious. Above such a critical size, no rearrangement of the particle was observed, therefore a grain boundary was formed. In our experiments, the critical size was found to be around 150 nm^2 . Thus, when the area of the ripened particle is above 150 nm^2 , the coarsening process is very slow and results in GB formation. This critical size, which is predicted by the theory of crystal growth [38], is experimentally determined for the first time. Such observation will be significant for growing single crystalline films in similar configurations. The schematic of both observed coarsening processes is illustrated in Fig. 6-4D. Our in situ data provided support that the fast ripening results in single crystalline particles, whereas the slow coalescence results in particles with grain boundaries.

6.3.5. Ge atom diffusion through SLG in double heterostructures Ge/S-SLG/Ge

During the in-situ growth of Ge on the S-SLG, crystals were nucleated on both sides of the suspended layer. This is because the growth was performed by UHV-CVD (vapor sources) and the single layer graphene is suspended, allowing the growth on its front and backside. Therefore, double heterostructures of Ge/S-SLG/Ge (2D/2D/2D) were formed, in which the graphene layer is sandwiched between the two germs of Ge (Fig. 6-5A). Throughout the growth videos, the double heterostructures Ge/SLG/Ge are seen like Ge germs overlapping through graphene. During the growth of Ge particles on both sides of the S-SLG, the precursor flow was supplied on the both sides by two diffusion pathways: through the gap above the sample holder and through the holes on the E-chips covered by the SLG. The S-SLG was transparent enough to allow examining the Ge nanostructures induced on the backside of the graphene layers. It should be noted that, if the germs are on the same side, they cannot overlap, instead they were coarsened either through fast ripening process (Fig. 6-4A) or classical coalescence (Fig. 6-4B). As can be observed in the videos (movie S2 and S3), one of these above-mentioned processes is instantly triggered when particles on the same side of graphene are separated from each other by less than or equal to 2 nm, thereby no overlap can be possible in that configuration.

In the double heterostructures (Ge/S-SLG/Ge) such as the one schematically presented in Fig. 6-5A, vertical diffusion (VD) of Ge particles through the single layer graphene has been observed. The upcoming discussion will highlight different hypotheses explaining the atomic exchange from one side to another side, through the S-SLG.

Fig. 6-5B displays the sequence of HRTEM images showing the VD process through the single layer graphene. P1, P2, P3 are Ge particles grown on the S-SLG at 400 °C, wherein P1 and P3 are on the same side and P2 is on the other side of the S-SLG. From frame 1 of Fig. 6-5B, we can see that P2 overlapped with P1 and P3, however it did not merge. This means that they were not on the same side. Otherwise they would have been coarsened through the ripening process, once they were apart from each other by the critical distance that triggers the OR. Nonetheless, the area of particle P2 was continuously decreasing until it completely disappeared in frame 4, where the entire particle diffused through the S-SLG and merged with P3 on the other side. The size reduction of P2 is clearly illustrated in Fig. 6-5C, showing the decreasing of the particle area as a function of frames, which were separated by 0.25s. In the Fig. 6-5B, P1 was ripened by P3 at frame 4 (where they reach the critical distance) through a direct coalescence process, whereas P2 was vertically diffused toward P3 (largest germ). Therefore, while the sizes of P1 and P2 were decreasing, the P3 size was increasing (see Fig. 6-9A of supplementary materials). The diffusion process became extremely fast at frame 3, leading to an avalanche process where the whole particle was absorbed only in one frame. This could be clearly seen in the growth video (movie S4). We observed that the VD process was intensified by the increase of the overlap area between the particles. An analysis of the variation of the particle area as well as the overlap ratio between the germs, as a function of step time, for four different VD events is presented in Fig. 6-9B-6-9E of the supplementary materials. The VD process was observed at all investigated temperatures (350, 400 and 600 °C). for instance, the analysis of another event of VD process is presented in Fig. 6-10 and movie S5 of the supplementary materials.

The vertical exchange between the two faces of the S-SLG is schematically illustrated in Fig. 6-5D. For the VD process to occur, the atom of the germ face 1 (F1) must go through, at least, three energy barriers, schematically represented in Fig. 6-5E. These barriers include the bond breaking between the atom and its neighbors from the germ in face 1 (1), crossing of the graphene layer (2) and the bond formation between the atom and its neighbors on the germ in face 2 (3).

We believe that any conditions allowing the reduction of one or more barriers will increase the exchange probability. Factors decreasing E_1 include less bonds to break i.e. involved atoms should be periphery atoms (Fig. 6-1C). E_2 is decreased by factors such as

missing atoms in the graphene structure (point defect, void, vacancy...) or perturbation of the graphene structure (GB, extended defects...). Factors decreasing E_3 include more available sites (favorable site on the periphery or a defect surface) and the presence of a stable germ (attraction on the atoms of the germ in face 1).

For the vertical atomic exchange to take place from one side to another side, on a point of the single layer graphene, at least one of the following conditions must be fulfilled. If combined, the exchange process is even much stronger:

- (1) Overlap of the germs by their peripheries i.e. the periphery of the germ on face 1 (face 2) with the presence of a germ on the other face.
- (2) A defect in the graphene layer (voids, missing atoms, grain boundaries, dangling bonds...). The presence of a defect in the graphene layer could significantly decrease the energy barrier preventing the diffusion of molecules through it.

Following these two points, we believe that the vertical atomic diffusion through the S-SLG can take place if only there was a stable germ on each side of the graphene layer. This was confirmed by the experimental data, as we did not observe a single germ diffusing spontaneously from one side to another, without the presence of a stable germ on the opposite side of the graphene layer. This is because in that latter case the barrier should be high enough to prevent the vertical diffusion, especially if the diffusing germ must create a new nucleus after the process. Therefore, the atomic exchange always takes place at the overlap between the germs.

Due to the evolution of the germs, one of the aforementioned situations occurs. As in the case of the direct ripening process (Fig. 6-4A, i.e. when the germs are on the same side of the S-SLG), the mechanism is very fast and abrupt. However, when the germs grow on both sides of the S-SLG and their mutual overlap grows (see Figs. 6-9B-6-9E of the supplementary materials), the covered graphene surface area changes as well. This means that, with enough time, the peripheries of the two germs can be connected, generally at two points (Fig. 6-10C of the supplementary materials). Moreover, the periphery of one germ could also overlap with a point defect or a GB in the graphene layer. All these situations favor the exchange between the germs, through graphene, and it occurs instantaneously, since the system is evolving in time. Thus, suddenly, the exchange condition is fulfilled, and the diffusion process is triggered. This is because the OR process is so strong that the germs are reconfigured instantly, while

maintaining their circular form during the whole process. It seems analogous to opening a canal between the planes and suddenly, the process occurs. This is due to the domination of the OR process, which redistributes the atoms on every plane at a very high speed. Due to such a distribution and since the germs are overlapped, there is always an atom on the point where the canal is opened, and the transfer is proceeded until the diffusing island totally vanishes.

From the previous observations, the vertical atomic exchange always takes place at the overlap between the germs and the process is intensified by the increase of the overlap ratio between them. This shows that the remote interactions of Ge germs through the S-SLG play an important role in the observed process of atomic diffusion through graphene (Fig. 6-5B, movies S4 and S5). In fact, graphene transparency towards the chemical interactions has been proven by observing that the wetting angle of water droplets on graphene depends on the underlying substrate. This, additionally, shows that substrate properties including atomic arrangement are able to penetrate one or few graphene layers during different growth experiments of nanowires on various graphene coated substrates [235]. Therefore, the “lattice transparency” of graphene enables remote interatomic interactions. Recently, the remote interaction effect from the substrate through graphene enabled the growth of wafer scale (001) GaAs single crystalline films on a monolayer graphene-coated (001) GaAs wafers [24]. This type of technique known as “remote epitaxy” was extended to other materials including InP, GaP, GaN [25], LiF [117]. In the remote epitaxy, which is governed by the atomic interactions, the graphene layer is sufficiently thin and electrically penetrable, to guide the epitaxial orientation of overlayers. In the present work, these interactions were experimentally revealed, in real time, by our data (see Fig. 6-11 and movie S6 of the supplementary materials). Later, it was proven that while remote epitaxy occurs successfully for compound materials, attempting remote epitaxy of elemental semiconductors such as Si and Ge resulted in the formation of polycrystalline films [117]. However, our in-situ TEM observation of the Ge growth on S-SLG brought new insights on the remote mutual interatomic interactions of thin films (3D or 2D) through a single layer graphene. The experimental data showed a clear evidence that, locally, the remote atomic interactions, i.e. the local short-range interactions between the Ge germs through the single layer graphene, are very strong (Movies S4, movie S6). Those interatomic interactions are most likely one of the main causes of the vertical VD through the single layer graphene. However, the VD is less likely to happen when the interatomic interactions proceed through surface atoms since such atoms

need to break several bonds with the nearest neighbors. In addition, through the growth videos, we observed that VD do not occur when germs peripheries are not in touch despite a total overlap between them. (see Fig. 6-11B and movie S6 of the supplementary materials). This is a further evidence showing that during the VD through graphene, the involved germs should be overlapped by their peripheries.

The permeability of graphene layers to atoms and molecules has been also investigated in several theoretical studies [236], [237], [238], [239]. Many of these studies showed that defect-free graphene layers are permeable to thermal protons, to boron [239] and electrons but should be completely impermeable to all atomic and molecular species under ambient conditions. This is due to the high potential barrier created by the thin graphene layer owing mainly to the closely packed carbon atoms in graphene (geometric pore of 0.064 nm) and the high electron density (p-cloud), which repels all molecules [240]. However, the presence of defects such as ripples, wrinkles, voids, vacancies, grain boundaries can significantly reduce the penetration energy barrier due to local curvature, allowing the transport through the graphene layer. During our experiments, we did not observe any of these defects in the graphene layer, which is able to induce the diffusion of an entire germ. The SEM and the HRTEM images of the single layer graphene provided by the supplier are displayed in the Fig. 6-12 of the supplementary materials, attesting the high-quality of graphene layers in this study.

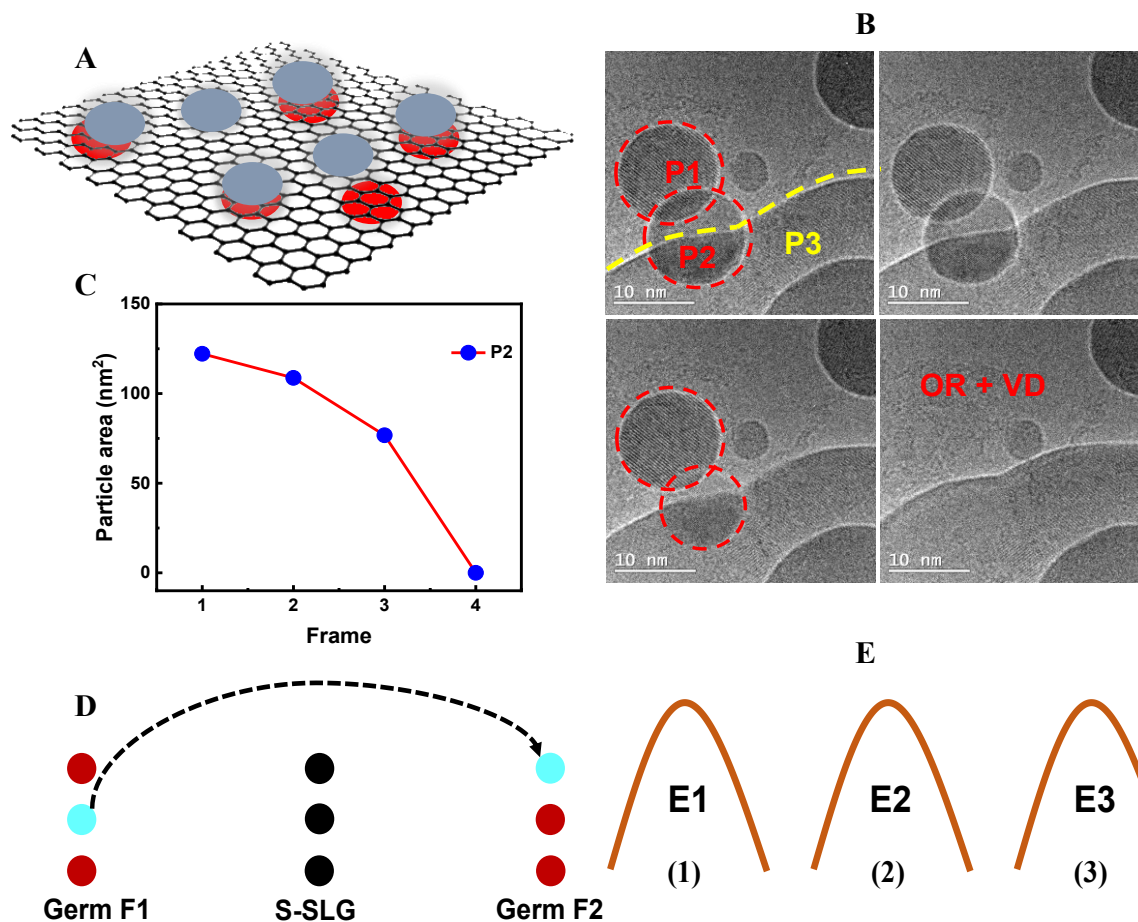


Figure 6-5: In-situ TEM observation of Ge/S-SLG/Ge heterostructures growth by UHV-CVD. (A) Schematic illustration displaying Ge crystals growing on both sides of a suspended single layer graphene. (B) Sequence of HRTEM images (with 0.25s intervals) illustrating a vertical diffusion (VD) (exchange) of Ge nanostructures through the single graphene layer at $T_g = 400$ °C. P1 and P3 are Ge particles located on the same side, whereas P2 is located on the opposite side. (C) plot of the particle area decreasing, for P2, during the vertical diffusion as a function of frames. Each frame is 0.25s. (D) schematic illustration showing the diffusion of a Ge atom through the S-SLG from one side (F1) to another side (F2) and its bonding processes. (E) schematic illustration displaying the different energy barriers during the vertical diffusion from one side to another side, through the S-SLG: (1) Bond breaking between the atom and its neighbors from the germ face 1, (2) Crossing of the graphene layer, (3) Bond formation b/w the atom and its neighbors on the germ face 2. E1, E2, E3 are the energies involved in the different steps.

Taken together, our observations highly suggest that the VD through the S-SLG is due to the strong remote interatomic interactions induced by the formation of heterostructures (Ge/S-SLG/Ge i.e. 2D/2D/2D). The hexagonal ring of the graphene layer, which presents a geometric pore of 0.064 nm, expands when an atom passes through it. *Tsetseris et al.* [239] reported similar observations in the case of boron atoms passing through a single layer graphene upon a mild annealing based on first-principle DFT calculations. In addition, our experimental results show

the clear evidence that the vertical exchange probability of Ge atoms between the 2 sides of the graphene layer is enhanced when the overlap ratio increases. However, even with a total overlap between Ge germs, that probability is very low in the case where surface atoms are involved. Based on all the observations, the vertical exchange could be explained as a dynamic effect. Once there is an event triggering the diffusion process between the two faces, it produces a perturbation in the graphene layer, which decreases the penetration energy barrier and open a canal between the two planes. This led to a chaotic effect, where all the atoms are suddenly transferred from one side to another. As previously mentioned, another aspect allowing diffusion through a graphene layer is the presence of defects including vacancies and GB. However, even though we did not directly observe defects in the S-SLG, the high-voltage electron beam could induce defects such as vacancies and nanopores in the SLG. Other factors influencing the vertical exchange of Ge atoms through the SLG are summarized in the table 6-2 of the supplementary materials.

6.4. Conclusion

In summary, we observed in real-time the nucleation and the growth of Ge on suspended single layer graphene using an in situ TEM system. Due to the low surface energy of the graphene layer, the nucleation was found to be very challenging on pristine and defect-free graphene. To enhance the nucleation on the clean graphene surface, a two-step nucleation strategy was used: nucleating at low temperature (220 °C) and annealing at higher temperatures, for obtaining a better crystalline quality. Through the HRTEM growth videos, the critical size enabling the nucleation was experimentally determined. Moreover, the real-time observation of the growth provided a clear evidence that the Ge germs are almost floating at the top of the underlying graphene substrate making the diffusion extremely fast due to weak VdW interactions between them.

Growth mechanism of Ge on S-SLG was also established. Our experimental data demonstrated that the coarsening process is dominated by Ostwald ripening controlled by the rate of attachment-detachment process at the germ's boundaries. In addition, our investigations provided insights on the crystalline structure and the epitaxial relationship. The Ge crystals have a diamond cubic (DC) structure with two epitaxial relationships at low and high temperatures.

Notably, using freestanding graphene layers and UHV-CVD technique allowed the development of Ge/S-SLG/Ge (2D/2D/2D) heterostructures. The growth videos showed that in these double heterostructures, there is a vertical diffusion of Ge particles through the SLG. This is attributed to strong remote interatomic interactions through the SLG, which trigger a vertical transport of the atoms through the graphene lattice. These impressive yet intriguing observations, which are not directly accessible via conventional ex situ analysis after the growth, are major findings in the understanding of the interactions between the epilayer (3D semiconductor) and the underlying graphene layer. Moreover, the 2D/2D/2D heterostructures can offer a great opportunity for a whole new physics that is yet to come, such as superconductivity and quantum wells.

Overall, we have demonstrated that in-situ TEM allows the real-time observation of the growth of Ge on S-SLG and offers great potential for bringing new insights on crystal growth and addressing many raised fundamental questions in materials science. Therefore, we believe that these new insights not only will be a great impact on the understanding of VdWE mechanisms of semiconductors on graphene but also will provide a new pathway for disruptive hybrid devices in which a reliable and successful nucleation must be controlled.

6.5. Acknowledgment

The authors would like to thank H. Pelletier, G. Bertrand, and P.O. Provost for the technical help, Xavier Arias Zapata for scientific discussions and graphene transfer process, Ahmed Ayari for sample preparation, Federico Panciera, Charles Renard and the material department at C2N center for their assistance with in situ TEM experiments, Ileana Florea, Laurent Travers, for technical assistance. We acknowledge the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), MITACS, Arbor Foundation and the Fonds de Recherche du Quebec-Nature et Technologies (FRQNT) for financial support.

Authors declare no competing interests.

6.6. Supplementary material

6.6.1. Materials and Methods

A. Substrate preparation

A fusion thermal E-chips supplied by Protochips was used as a substrate for the in situ experiments. It consists of a central heating SiC membrane supported by a silicon substrate, with nine holes, arranged in a 3x3 array, each 8 μ m in diameter and separated by 12 μ m (Fig. 6-6A). These holes are located in the center of the membrane to provide an electron transparent area for transmission electron microscopy imaging. The heating of the central membrane of the chips is ensured by Joule effect provided by the sample holder (Fig. 6-6B), which enables high thermal stability (<0.1 $^{\circ}$ C/min), a uniform heating, and a small sample displacement. Suspended single layer graphene (S-SLG) were obtained by transferring graphene on the central membrane of the E-chips. This step was carefully performed since the quality of graphene layers is crucial for the in situ nucleation and growth observation.

Before graphene transfer, a thin oxide layer was deposited on the E-chips to prevent short circuit because the graphene layers are good electrical conductors. For this purpose, a few nanometers (about 10 nm) of aluminum oxide (Al₂O₃) was deposited on the chips (Fig. 6-6C) by using atomic layer deposition (ALD). However, even in that configuration, the graphene layers should be transferred in a way that they do not entirely cover the contacts of the chips. Note that the oxide deposition did not affect the chip resistance or the graphene transfer.

After the oxide layer deposition, graphene layer transfer was performed. Easy transfer monolayer graphene (1ML) ordered from Graphenea were used in that step. An easy transfer graphene consists of a 1ML graphene supported by a polymer and capped by a sacrificial layer (PMMA). The stack PMMA/SLG is weakly bonded to the polymer support and thus easily detachable from it. The graphene transfer is proceeded in three steps (Fig. 6-7A):

- **Release from the polymer support:** this step is performed by deionized water (DIW). We slowly put the sample on DIW while the sacrificial layer PMMA/SLG is detached from the polymer support. Once the PMMA/SLG is floating, we remove the polymer film.
- **Transfer:** here the floating PMMA/SLG layer is deposited on the desired substrate. It is very useful that the host substrate has a hydrophilic surface. For this reason, to have a hydrophilic surface, the chips were treated by an oxygen plasma for 5 min (150 W, 330 mTorr). We introduce the host substrate into the DIW, and we carefully fish the PMMA/SLG layer from below. Once the layer is deposited on the substrate, we let it dry for 30 min in ambient air (clean rooms). Then we anneal the sample on a hot plate

at 150 °C for 1h. finally, before the removal of the PMMA sacrificial, to avoid the detachment of the graphene from the chips, the sample is stored under vacuum for 24h.

➤ **PMMA removal:** the PMMA was dissolved by using the solvent method (acetone and isopropyl alcohol, IPA). To reduce the surface tension of acetone and to efficiently remove the PMMA, the acetone solution was heated at 50 °C during the process. To prevent the break of the suspended graphene layer, the sample was not entirely dipped in the solution but rather it was placed in the way only the surface was touched by the acetone solution. After 15 min of cleaning in the hot acetone, the sample was rinsed in IPA for 5 min to remove the rest of acetone. SEM image and a Raman spectrum of a S-SLG are presented in Fig. 6-7B and Fig. 6-7C, respectively. After the solvent method cleaning and before the growth, the samples were loaded into the ultra-high vacuum (UHV) TEM chamber and annealed at 600 °C for 1.5h to remove polymer residues remaining from the process. It is worth mentioning that the PMMA dissolution is a crucial step and therefore should be carefully performed to obtain very clean graphene layers. In fact, as shown by the Fig. 6-7D, any deviation from the perfect cleaning will result in PMMA residues and defects, which could act as preferential nucleation sites preventing the nucleation on the clean regions of the graphene layers. The nucleation on such residues leads to a polycrystalline growth as shown by the Fig. 6-7E. This is a further evidence showing that one of the major limitations of the in-situ growth on graphene is the cleaning processes of the layers prior to the growth.

B. In situ growth

Direct in situ observations of nucleation and growth were carried out in a Cs-corrected Titan environmental TEM (Titan 60-300 ETEM), equipped with gaseous sources for UHV chemical vapor deposition (UHV-CVD) and custom-made molecular beam epitaxy sources. During the in situ experiments, the ETEM was operated at 300 kV. For Ge growth, 10% diluted digermane ($\text{Ge}_2\text{H}_6 + 90\% \text{H}_2$) was used as the precursor. A flow of 0.2 sccm was used for all the experiments. The growth of Ge on S-SLG was performed at different growth temperatures (T_g) ranging from 220 to 600 °C. the nucleation on the clean graphene was obtained at low temperature (220°C). However, at such low temperature the crystalline quality of the Ge germs is very low and, thus the nucleation process is followed by an annealing step at higher temperature. High-resolution movies were recorded using a Gatan US1000 camera at a rate of

4 frames per second. Images and movies were analyzed using Image J and Gatan GMS software. The growth kinetics were determined from the growth videos by extracting particle areas, density of visible germs and diffraction patterns.

Additional characterizations were performed on the S-SLG using Raman spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM). Raman measurements were carried out using a Renishaw spectrometer equipped with a CCD detector and a laser with an excitation wavelength of 532 nm. The SEM imaging was carried out using a Zeiss Leo III, operating from 1 kV to 20 kV and equipped with a field emission gun.

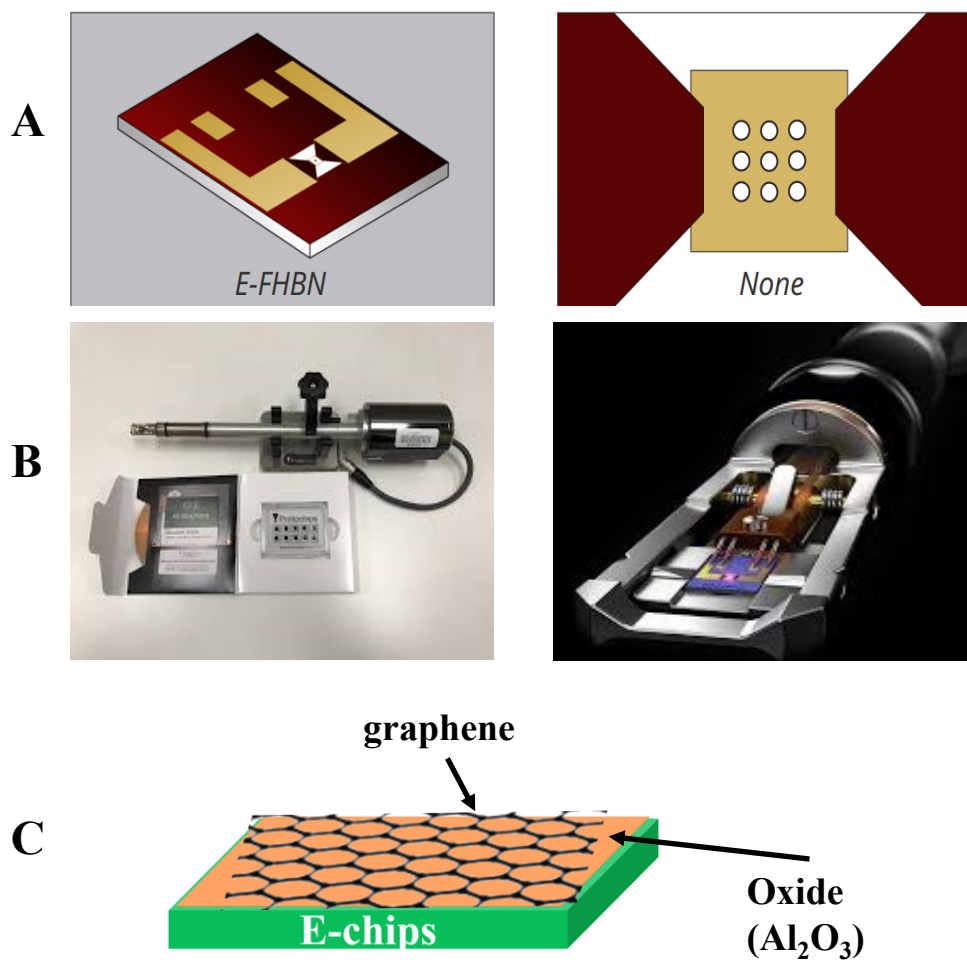


Figure 6-6 : (A) schematic illustration of the E-chip (substrate) used for the in-situ TEM growth. The right scheme displays the central membrane of the chip exhibiting the 9 holes with $8\mu\text{m}$ diameter and separated by $12\mu\text{m}$. (A) Pictures of the sample holder, which provides the Joule effect heating system of the chip. The design of this sample holder allows to process heating by Joule effect, a stable and uniform heating of the chip, and a high thermal stability ($<0.1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$). (C) schematic illustration of an E-chip showing the different layers after the aluminum oxide (Al_2O_3) deposition. The oxide prevents a direct contact between the graphene layer and the chip's pads and thus avoiding the short-circuit.

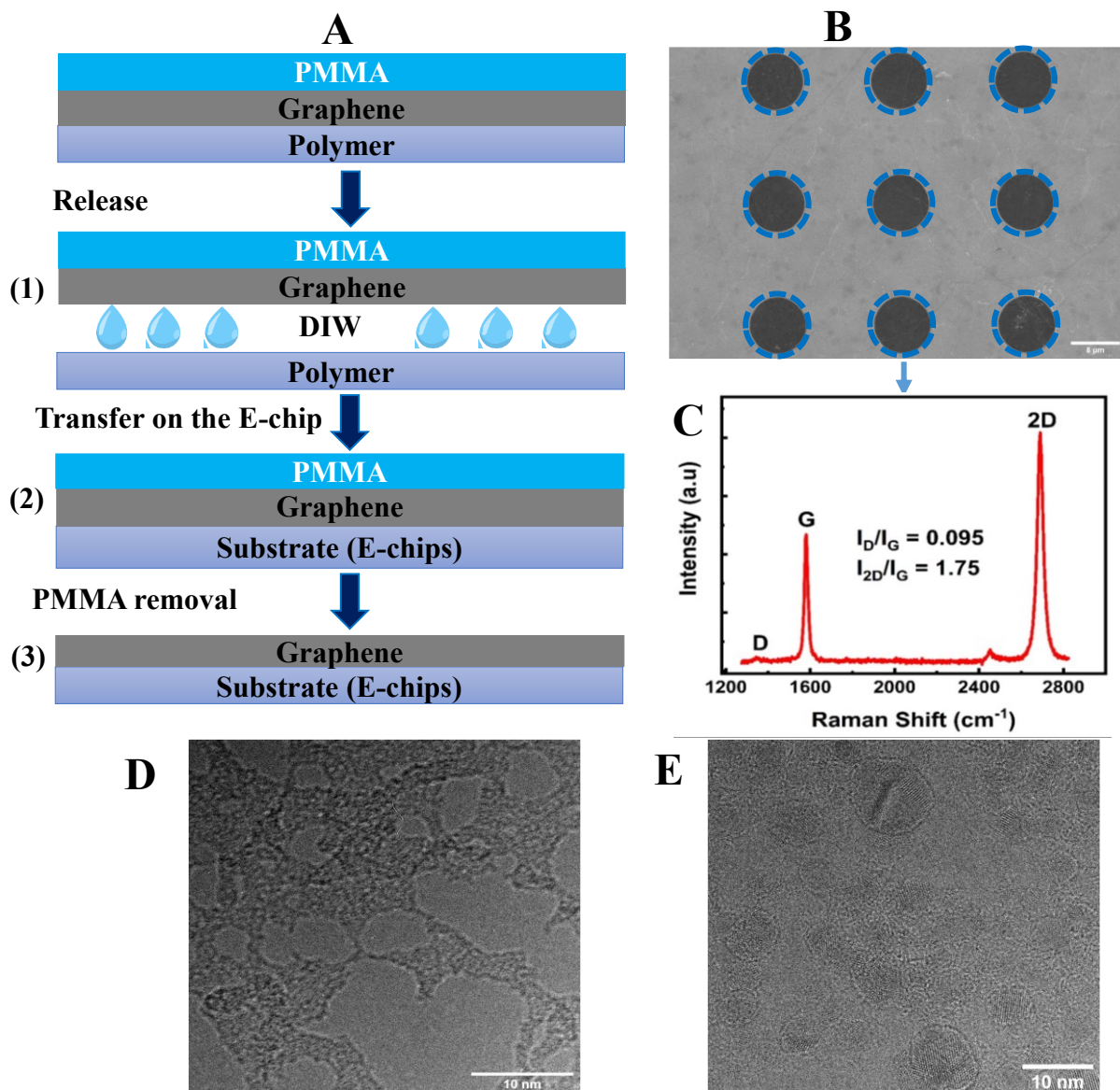


Figure 6-7 : Sample preparation for the in situ TEM experiments (A) Schematic illustration showing the different steps of the graphene transfer process: (1) release of the PMMA/SLG layer in deionized water (DIW), (2) Fishing and deposition of the floating PMMA/SLG layer on the targeted substrate (E-chips), (3) Dissolution of the PMMA sacrificial layer to generate the S-SLG. (B) SEM images of transferred SLG on the E-chip displaying the freestanding graphene layers. Blue circles show the presence of a suspended layer. (C) Raman spectrum of a S-SLG showing a monolayer with a high quality ($I_D/I_G = 0.095$). This spectrum was recorded with a 532 nm laser and an integration time of 5s. (D) HRTEM image of the single layer graphene before the growth showing the PMMA residues remained during the cleaning process. Those residues act as preferential nucleation sites. (E) HRTEM image illustrating the nucleation of Ge on the PMMA residues resulting in polycrystalline growth.

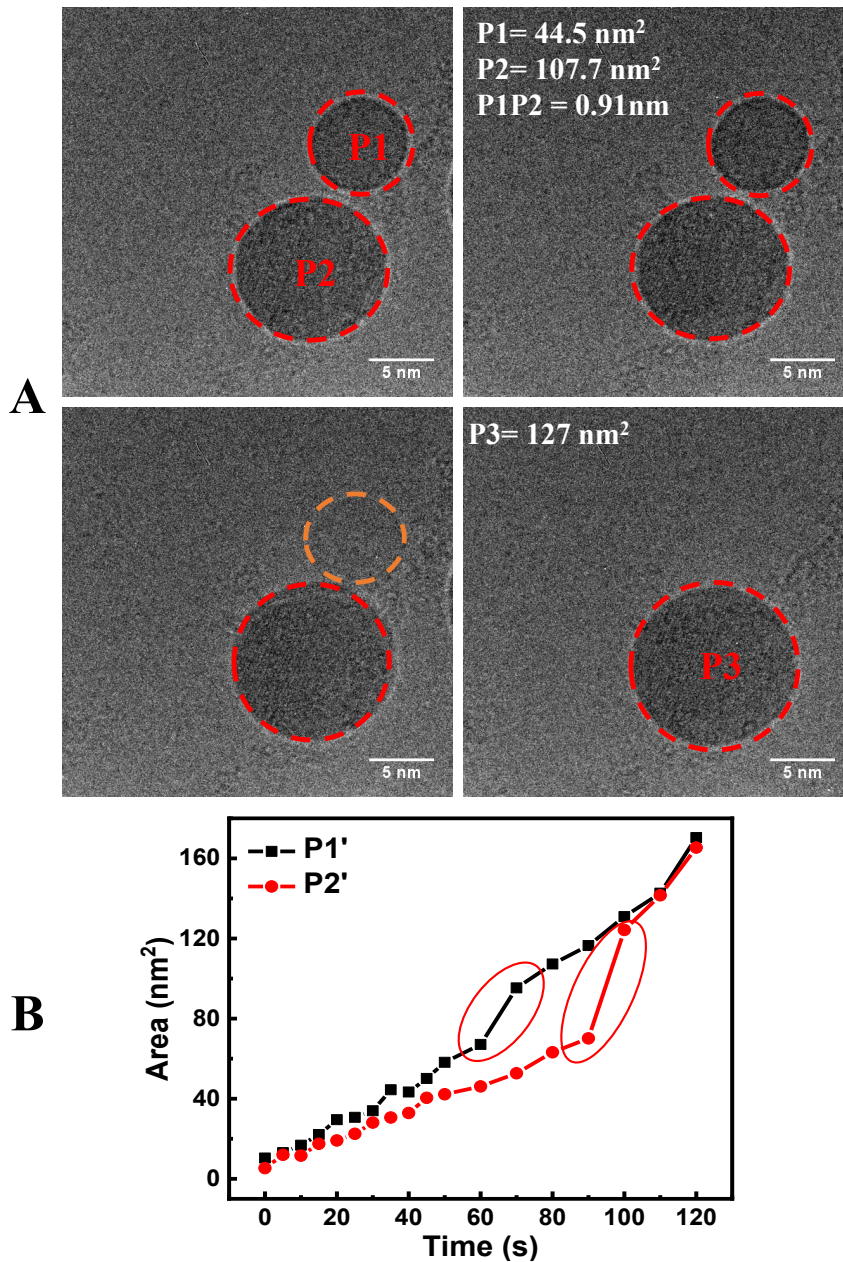


Figure 6-8 : HRTEM images displaying the sequence of a simple coarsening process resulting in a single particle during the in situ observation of Ge growth at $T_g=400^\circ\text{C}$. P1 and P2 are the initial particles before the coarsening with surface areas of 44.5 and 107.7 nm², respectively. P3 with a surface area of 127 nm² is the resulting particle after the coarsening by Ostwald ripening of P1 and P2. This clearly shows that the particle involved in the coarsening process is not added up. After the particle ripening, the reorganization is accompanied by atom evaporation. Due to the decreasing of the total surface area (total energy minimization) the energy made available by the coarsening process may, in principle, cause the evaporation of some of the material. (B) Plot of area as a function of elapsed time for 2 particles of Ge grown at 400 °C, illustrating the jump of particle area (red ellipsoids) following a coarsening event. While P1' area jumped from 67 to 95 nm², that of P2' jumped from 70 to 124 nm² after the coarsening process.

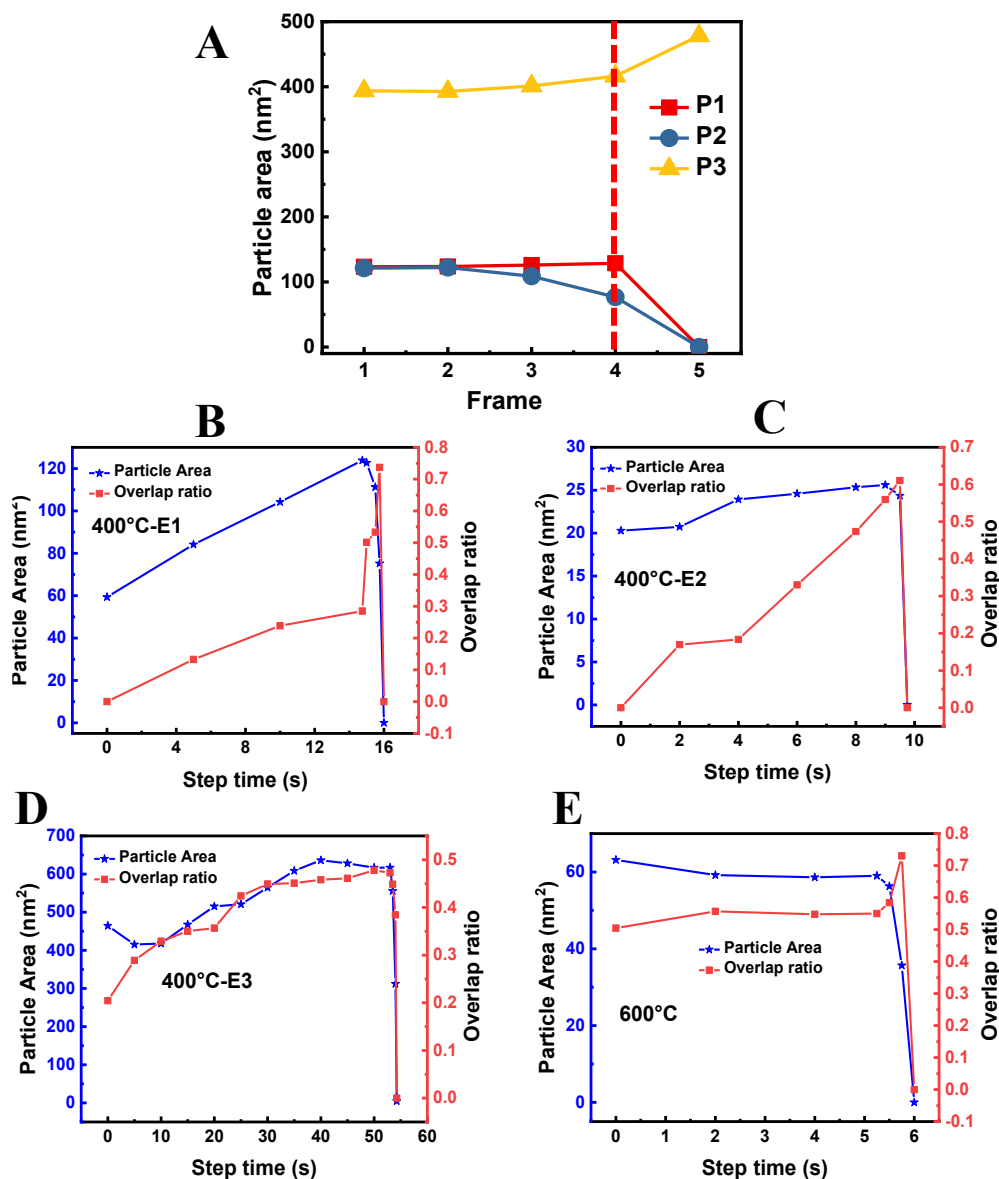


Figure 6-9 : Analysis of the vertical diffusion of Ge atoms through the S-SLG during the in situ TEM observation of the Ge growth on SLG. (A) plot illustrating the particle area variation as a function of frames for three germs (P1, P2 and P3) involved in a vertical diffusion through the SLG presented in the Fig. 6-5B of the main manuscript. P1 and P3 are on the same graphene face and P2 is on the opposite side. P2 area is decreasing through the frames until it vanishes entirely between frames 4 and 5. Meanwhile P1 area is almost constant and P3 area is increasing, and thus showing that P2 is being absorbed by P3. Similarly, at frame 4 P1 is directly ripened by the P3 through a direct coarsening event between the germs. P1 and P2 decrease and P3 increases. Plots showing the variation of the particle areas and the overlap ratio between the germs involved in the vertical diffusion as a function step time at different T_g : 400 °C ((B), (C) and (D)), and 600 °C (E). E1, E2 and E3 are three different vertical diffusion events at 400 °C. These graphs show that the interactions between the germs through the SLG in the double heterostructures (Ge/S-SLG/Ge) increase with the increase of the overlap ratio, which is the ratio between the particle areas of the involved germs (diffusing and absorbing germs). The

exchange is accelerated when the overlap ratio is $\geq 0.5 \pm 0.1$. In addition to the fact that the exchange is proceeded at the germ peripheries, the overlap ratio should be enough (at least half of the diffusing particle) to trigger the fast exchange between the germs on the two faces

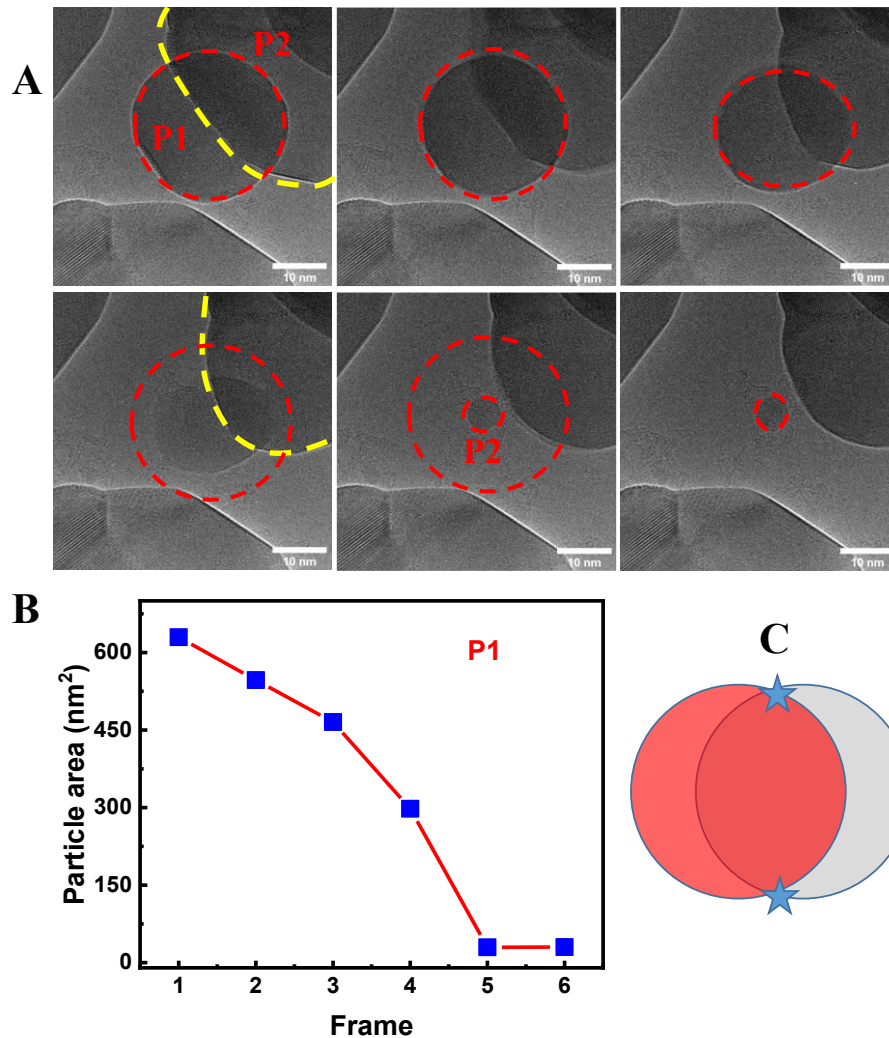


Figure 6-10 : In-situ TEM observation of Ge/S-SLG/ Ge heterostructures growth by UHV-CVD. (A) Sequence of HRTEM images (0.25s of gap) illustrating a vertical diffusion (exchange) of Ge nanostructures through the freestanding graphene layer at $T_g = 400^\circ\text{C}$. P1 and P2 are Ge particles on opposite sides of the SLG. Through the frames we notice that the size of P1 is decreasing. This shows evidence that P1 is diffusing through the SLG at the overlap between the germs across the peripheries and the process is extremely fast as shown by the movie S5. (C) plot of the particle area decreasing of P1 during the vertical diffusion as a function of frames. Each frame is 0.25s. At frames 4 and 5, we can see a rest of P2, because the peripheries between the germs were no more touching each other i.e. the germs are far enough to exchange atoms. This is another evidence that the vertical diffusion always proceeded across the peripheries and once they are no more in contact, the diffusion process stops. (C) Schematic illustration of overlapped peripheries where the two germs are connected at two points (stars).

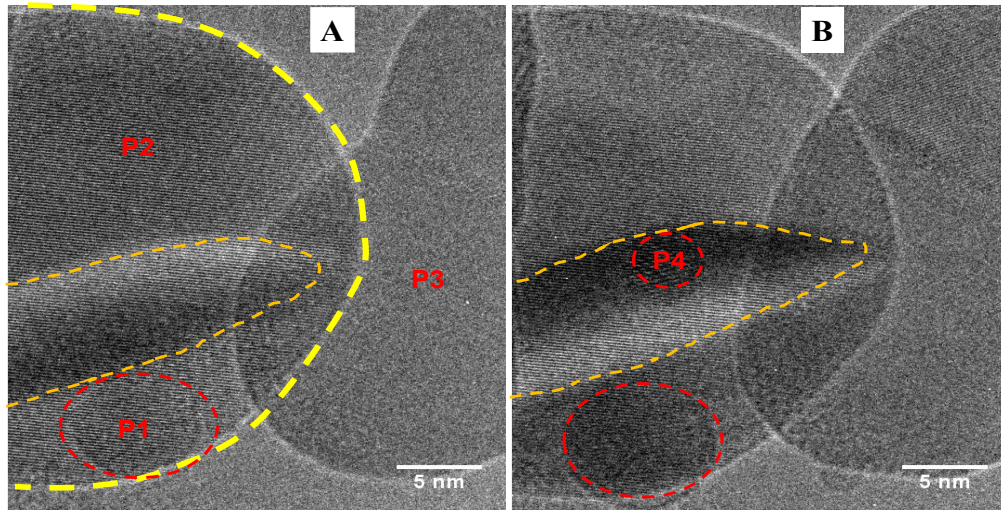


Figure 6-11 : Sequence of HRTEM images showing electrical interactions between Ge particles through the SLG at $T_g=350$ °C. (A) P1 and P3 are on the same side and P2 is on the opposite side of the SLG. Due to the electrical transparency of the SLG, remote interatomic interactions are observed (orange highlight). The E field of a germ below the graphene can cross the single layer to interact with the particles arriving at the top surface of the graphene. We notice that P2 is changing its form due to these interactions. The same is observed in (B) where P4 is interacting with P2. the interactions can be seen clearly in the movie S6. In addition, the HRTEM image in (B) illustrates a total overlapping between particles but no vertical diffusion (VD) was observed. In fact, P4 is totally overlapped by P1 but is not diffusing through the SLG. This provides a further evidence showing that during the VD through graphene, the involved germs should be overlapped by their peripheries.

Quality of graphene samples

The easy transfer graphene samples were purchased from Graphenea. The samples could contain some defects in terms of small holes (up to 10 μ m maximum), cracks, wrinkles and few impurities. However, these defects are less than 5% of the surface of the sample and most importantly we did not observe such defects on the graphene layers used for the experiments during the high resolution in situ TEM observation, which might a priori allow to identify those defects. Moreover, metal contamination (Cu and Fe) could appear in the graphene layers. Nevertheless, an efficient protocol was developed to efficiently eliminate such metal contamination. The features of the graphene samples are presented in the table 6-1.

Growth method	CVD synthesis
Transfer method	Clean transfer method
Quality control	Microscopies (optical and electron)

	Raman: $I_D/I_G < 0,1$; $I_{2D}/I_G \geq 1,7$; FWHM (2D) $> 40 \text{ cm}^{-1}$
Appearance (color)	Transparent
Transparency	$>97\%$
Appearance (form)	Film
Coverage	$>95\%$
Number of layers	1
Thickness (theoretical)	0.345 nm
Electron mobility on SiO ₂ /Si	$1500 \text{ cm}^2/\text{V.s}$
Sheet resistance on SiO ₂ /Si	$450 \pm 40 \text{ } \Omega/\text{sq. (1cm x 1cm)}$
Grain size	Up to $20 \text{ } \mu\text{m}$

Tableau 6-1 : features of the commercial graphene layers used during our experiments.

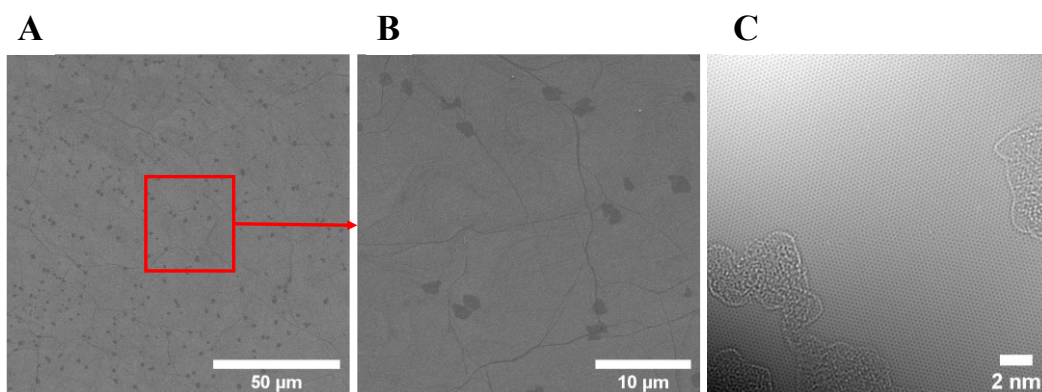


Figure 6-12 : Electron micrographs of the SLG used for the in situ experiments as provided by the supplier (Graphenea). (A) SEM image of a monolayer graphene transferred on 300 nm SiO₂/Si. The darker parts are bilayers. (B) Higher magnitude of the highlighted part in (A), showing grain boundaries and some parts of bilayers. (C) HRTEM image of monolayer graphene transferred on conventional TEM grids. The microscope (TEM) is operated at 80 kV acceleration voltage, the beam is monochromated to about 100 meV energy spread (as measured by full width at half maximum of the zero loss EELS peak), and the image corrector is tuned so that the third order spherical aberration coefficient is equal to $-20 \text{ } \mu\text{m}$. Images are recorded on a pre-GIF camera with an exposition time equal to 1 s.

T(°C)	A_0 (nm ²)	B	C
350	8.2 ± 3.44	-0.976 ± 0.25	0.075 ± 0.0036
400	P1	4.09 ± 0.84	0.485 ± 0.057
	P2	10 ± 0.93	0.72 ± 0.072
	P3	4.73 ± 0.53	0.77 ± 0.036
600	6.43 ± 0.45	0.56 ± 0.03	$-0.0015 \pm 4.7E - 4$

Tableau 6-2 : fitting parameters for different temperatures presented in Fig. 2C and 2E of the main manuscript.

Type of atom on the face 1	Type of atom on the face 2	Graphene status at that point	Exchange probability
Surface atom	Surface atom	No defect	Low
Periphery atom	Surface atom	No defect	Low
Surface atom	Surface atom	Defect	Unknown
Periphery atom	Periphery atom	No defect	Possible via tunneling process through S-SLG
Periphery atom	Surface atom	Defect	High
Periphery atom	Periphery atom	Defect	Very high

Tableau 6-3 : Summary of other factors influencing the vertical atomic diffusion through the graphene layer.

Movie S1.

Nucleation process of Ge on clean single layer graphene at 220°C. Ge nuclei are black spots. We notice coalescence and nucleation in parallel. Recorded at a frame rate of 4 fps and played at 10 fps (mp4). This movie shows evidence of the critical size enabling nucleation on S-SLG.

Movie S2.

Direct observation of Ge germs ripening process on S-SLG at 400 °C. Small germs are ripened by the big germ. Recorded and played at a frame rate of 4 fps (mp4). The ripening process is

triggered at a critical distance called diffusion distance enabling the interparticle transport of single atoms. This distance is estimated to be less than 2 nm.

Movie S3.

Direct observation of a slow coalescence process of Ge germs on S-SLG at 350°C. the process resulted in the formation of a grain boundary (GB), which is due to the size of the involved particles. Recorded at a frame rate of 4 fps and played at 10 fps (mp4).

Movie S4.

Direct observation of vertical diffusion of Ge particles through SLG at 400 °C. the overlapped germs are on the front and backside of the graphene layer. Germs on the same side are coarsened by direct ripening and the ones on opposite sides are merging via a vertical diffusion. The video is recorded and played at a frame rate of 4 fps (mp4)

Movie S5.

Direct observation of another event of vertical diffusion of Ge particles through SLG at 400 °C. the small, overlapped germ is diffusing through the graphene layer. The exchange stopped once the two germs are no more touching each other. The video is recorded and played at a frame rate of 4 fps (mp4)

Movie S6.

Direct observation of remote interatomic interaction between Ge particles through SLG at 350 °C. the overlapped germs are on the front and backside of the graphene layer. SLG is electrically transparent to allow interatomic interaction. The video was recorded at a frame rate of 4 fps and played at 10 fps (mp4).

7. Chapitre VII : Conclusions et Perspectives

Dans ces travaux, les mécanismes gouvernant la VdWE des matériaux semi-conducteurs sur graphène ont été étudiés afin d'élucider les problèmes fondamentaux liés à l'hétérointégration de différents matériaux et d'améliorer leur qualité. Dans le but d'atteindre ces objectifs, nous avons effectué : la synthèse de graphène sur substrat de Ge (100), la croissance in situ sur graphène dans un TEM et la croissance de matériaux semi-conducteurs de haute qualité. Les contributions de cette thèse sont résumées en trois sections représentées par 3 articles dans les chapitres 4, 5 et 6 :

La VdWE est principalement contrôlée par les propriétés de la surface du matériau 2D dont la qualité dépend de la technique de synthèse et du substrat utilisés. Le graphène est l'un des matériaux 2D les plus populaires pour la VdWE. Ainsi, dans la première partie de cette thèse, la synthèse de graphène sur substrats de Ge réalisée par la technique CVD a été développée. Nous avons démontré que la qualité de graphène est fortement influencée par l'état chimique et physique de la surface du substrat de Ge avant le processus de dépôt et que pour avoir des couches de haute qualité, une surface parfaite exempte de défauts est nécessaire. De ce fait, nous avons exploré le mécanisme de formation des défauts en forme de creux sur les surfaces de Ge (100) et (111) après le recuit à haute température ($T \geq 800$ °C). Nous avons également étudié l'impact de ces défauts sur la qualité des couches de graphène déposées. Nous avons trouvé que pour une orientation donnée, la densité et la surface des défauts dépendent des conditions de recuit (la température et la durée). Sur le Ge (100), les creux induits par le recuit thermique ont la forme d'une pyramide inversée, alors que ceux formés sur le Ge (111) ont une forme triangulaire. Malgré cette différence de formes, nous avons trouvé que la densité des creux était supérieure sur la surface (100) que sur celle (111), mais ils étaient plus larges sur cette dernière. Nous avons expliqué cette différence en termes de différence d'énergie libre de surface entre les deux orientations. Nos résultats expérimentaux tels que les images MEB et les analyses XPS ont démontrés clairement et pour la première fois que les défauts en forme de creux sont principalement dus à l'évaporation des sous-oxydes de Ge restant sur la surface lors du processus de désoxydation. Avec la compréhension poussée des causes principales de la formation des défauts sur la surface de Ge, nous avons également exploré les traitements de surface pour éliminer ces défauts qui entravent la synthèse de graphène de haute qualité. Ainsi, la surface de Ge a été traitée avec trois solutions différentes d'acides telles que l'acide

fluorhydrique (HF), l'acide chlorhydrique (HCl) et l'acide bromhydrique (HBr). Nous avons découvert que, comparé aux HF et HCl, le HBr élimine efficacement l'oxyde natif (GeO_2) et les sous-oxydes, et que les surfaces sans sous-oxydes étaient sans défauts après le recuit thermique. Ainsi, une nouvelle approche de traitement de surface afin d'éviter la formation de défauts thermiques a été mise au point. Avec cette approche, nous avons clairement démontré que l'élimination efficace des sous-oxydes sur le Ge (100) permet la croissance de graphène de haute qualité avec un ratio I_D/I_G aussi bas que 0,2. Ces résultats ont posé la fondation pour les traitements de surface efficaces pour la synthèse de graphène de qualité sur Ge (100) d'une manière fiable et reproductible. En particulier, nos hypothèses sur l'influence de ces défauts thermiques sur la qualité du graphène sont en très bon accord avec les résultats d'analyse XPS, de MEB et de spectroscopie Raman.

Après la synthèse de graphène, nous avons étudié expérimentalement la nucléation et les phases initiales de la croissance lors de la VdWE sur monocouche de graphène (SLG). Cette première étape est centrale et sa maîtrise est indispensable pour le développement des hétérostructures. Pour mieux répondre à ces exigences, dans cette thèse, nous avons étudié en détail la croissance in situ sur des feuillets suspendus de graphène dans un TEM. Cette étude a permis d'observer en temps réel et de contrôler les événements individuels de la phase initiale de la germination. De cette observation directe, les mécanismes gouvernant la nucléation et la croissance du Ge sur graphène ont été établis. Nous avons démontré expérimentalement que la cinétique de la croissance de Ge/graphène est gouvernée par le murissement d'Ostwald (Ostwald ripening) qui est limité par le taux d'attachement des adatoms au niveau des périphéries du germe. Cette étude apporte des réponses à plusieurs questions fondamentales posées sur la nucléation des matériaux semi-conducteurs sur graphène telles que :

Est-ce qu'il est possible de germer sur le graphène propre sans l'intermédiaire de défauts? Les observations en temps réel ont permis d'élucider les bases de la nucléation. Nous avons observé que la nucléation sur le graphène propre est assez complexe compte tenu de la faible énergie de surface et la longueur de diffusion élevée des adatoms. Cependant, nous avons démontré que la nucléation sur le graphène peut se faire à basse température (environ 220 °C) et ensuite les germes sont recuits à plus haute température pour cristalliser. En plus, à travers

l'analyse des vidéos de croissance, nous avons pu déterminer expérimentalement la taille critique permettant la nucléation, qui est identique à celle prédite par la théorie de la nucléation.

Comment les germes crus interagissent avec le substrat de graphène? Nos résultats montrent clairement que dans les phases initiales de croissance, les germes de Ge sont quasi-circulaires. Ceci est une conséquence de la minimisation de l'énergie totale du système par la réduction du nombre de liaisons pendantes, qui résulte à une mobilité extrême des atomes le long de la périphérie du germe. Les observations en temps réel fournissent l'évidence que les germes de Ge ne forment pas de liaisons avec le graphène, causant une diffusion extrêmement rapide compte tenu des interactions faibles de type VdW entre eux. En effet, les germes de Ge flottent au-dessus du graphène, car l'écart VdW entre le Ge et le graphène (2,59 Å) est supérieur à la longueur théorique de la liaison Ge-C qui est de 1,95 Å.

Comment la relation d'épitaxie est-elle définie dans le cas des liaisons faibles de type VdW? Nos données ont apporté des réponses à cette question centrale. Nous avons démontré clairement que les atomes de Ge ont des sites d'adsorption préférentiels dans le réseau hexagonal du graphène. Expérimentalement, deux sites d'adsorption sont privilégiés, le site-B (au milieu de la liaison C-C) favorable à basse température et le site-T (en haut des atomes de C) favorable à haute température. Ces sites n'étaient démontrés jusque-là que théoriquement.

Des nouveaux phénomènes d'interactions dans les hétérostructures 3D/2D/3D (2D/2D/2D)? l'utilisation des couches suspendues de graphène et de la UHV-CVD a permis le développement des doubles hétérostructures Ge/SLG/Ge. À travers les vidéos de croissance de ces hétérostructures, nous avons découvert qu'il y a une diffusion verticale des atomes de Ge à travers la maille compacte du graphène. Ceci avait été considéré comme étant impossible compte tenu de la barrière de potentiel de la couche de graphène et de la compacité de sa maille. Nous avons attribué ce phénomène à un effet tunnel quantique causé par les fortes interactions interatomiques à travers la monocouche de graphène. Ces observations impressionnantes et fascinantes, qui ne sont pas directement accessibles via les analyses conventionnelles ex situ de la croissance, mettent en lumière les différentes interactions qui existent entre le matériau semi-conducteur et le matériau 2D. Ces hétérostructures 3D/2D/3D (2D/2D/2D) peuvent offrir une opportunité pour une nouvelle physique.

En général, nous avons démontré que le in situ TEM permet une observation en temps réel de la croissance de Ge sur monocouche suspendue de graphène avec une très grande résolution. Cette technique offre un grand potentiel pour apporter de nouvelles perspectives sur la croissance cristalline et des réponses à plusieurs questions fondamentales posées en science de matériaux. Ainsi, nous croyons que ces nouvelles visions auront non seulement un grand impact dans la compréhension des mécanismes de VdWE des semi-conducteurs sur graphène, mais aussi fourniront un nouveau chemin vers des dispositifs hybrides à hautes performances dans lesquels une nucléation fiable doit être contrôlée.

Finalement et en parallèle avec ce qui précède, une nouvelle approche d'épitaxie hybride pour la croissance de matériaux semi-conducteurs III-V de haute qualité et avec de bonnes propriétés cristallines et optiques a été développée. Elle a été mise au point dans le but de croître certains matériaux sensibles (tels que les matériaux à base d'Aluminium (Al)) et qui sont plus complexes à croître avec les méthodes standards d'épitaxie. L'efficacité de la technique a été démontrée en faisant la croissance des couches d'AlInAs et de GaInAs sur substrats d'InP. Lors de cette étude, nous avons exploré l'influence des paramètres de croissance tels que la température (T_g) et la pression du groupe V (AsH_3) sur les propriétés structurales, morphologiques et optiques des couches épitaxiales. Ceci nous a permis de déterminer les conditions optimales pour croître des matériaux avec une haute qualité cristalline. Dans le cas d'AlInAs, l'augmentation de la T_g conduit à la croissance de couches riches en Al, compte tenu de la désorption de l'Indium (In) à haute température.

Remarquablement, les couches épitaxiales d'AlInAs ont des surfaces très lisses avec des désaccords de paramètre de maille aussi faibles que 134 ppm. La haute qualité cristalline de ces couches a été confirmée par la présence de plusieurs franges de Pendellösung sur les diffractogrammes de rayons X. Les propriétés optiques des couches épitaxiales ont été déterminées par des mesures de photoluminescence (PL) à basse température (20 K). Le pic PL a été trouvé autour de 1,51 eV avec une largeur à mi-hauteur (FWHM) de 8 meV. Ces valeurs démontrent que la technique d'épitaxie hybride permet d'obtenir des couches épitaxiales d'AlInAs avec de bonnes qualités cristalline et optique. En plus, cette technique permet de croître des couches épitaxiales avec un faible dopage résiduel dans l'ordre de 10^{15} cm^{-3} , qui est essentiel dans le développement de dispositifs tels que les photodiodes à avalanches et les lasers.

Avec tous les résultats obtenus dans cette thèse, d'autres travaux pourraient être envisagés :

- Étudier en détail la cinétique de la croissance de graphène sur substrat de Ge (100) en utilisant l'observation in situ de la croissance dans le TEM utilisé dans le chapitre 6. En effet, ceci permettrait de répondre à certaines questions à équivoques concernant le mécanisme gouvernant la synthèse du graphène sur substrat de Ge;
- Effectuer des études supplémentaires pour une compréhension plus poussée du mécanisme de formation des creux sur les substrats de Ge (peut-être, faire des observations in situ). Étudier également l'influence de la croissance épitaxiale d'une fine couche de Ge sur la formation des creux avant la synthèse du graphène;
- Optimiser l'approche hybride pour la croissance des hétérostructures de matériaux semi-conducteurs III-V tels que AlInAs/GaInAs pour les photodiodes à avalanches;
- Effectuer des simulations théoriques de la diffusion verticale du Ge à travers le graphène dans les doubles hétérostructures de Ge/SLG/Ge afin de mieux comprendre ce nouveau phénomène assez intrigant;
- Étendre les études des doubles hétérostructures 3D/2D/3D (2D/2D/2D) dans le cas des matériaux polaires comme le GaAs. Autrement dit, effectuer une croissance in situ de GaAs sur les feuillets de graphène suspendus en utilisant la UHV-CVD. Ceci permettrait de croître de doubles hétérostructures épitaxialement alignées via la technique de remote épitaxie qui n'est possible que dans le cas des matériaux polaires;
- Explorer la remote épitaxie in situ sur des nano-membranes de GaAs (100 nm) recouvertes de couches de graphène;
- Faire la croissance in situ en utilisant des matériaux 2D ayant des énergies de surface plus élevées que le graphène comme que le hBN ou le MoS₂. Ceci permettrait d'étudier l'impact de l'énergie de surface sur la nucléation;
- Explorer des processus permettant d'augmenter la mouillabilité et l'énergie libre de surface des matériaux 2D. On pourrait par exemple créer des points d'ancrage sur le graphène (matériaux 2D) qui serviront de sites de nucléations. Ceci permettrait une hétérointégration beaucoup plus facile à l'avenir.

LISTE DES RÉFÉRENCES

- [1] A. K. Geim and I. V. Grigorieva, “Van der Waals heterostructures,” *Nature*, vol. 499, no. 7459, pp. 419–425, 2013.
- [2] K. S. Novoselov, V. I. Fal’ko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab, and K. Kim, “A roadmap for graphene,” *Nature*, vol. 490, no. 7419, pp. 192–200, 2012.
- [3] D. Jariwala, T. J. Marks, and M. C. Hersam, “Mixed-dimensional van der Waals heterostructures,” *Nat. Mater.*, vol. 16, no. 2, pp. 170–181, 2017.
- [4] J. A. Del Alamo, “Nanometre-scale electronics with III-V compound semiconductors,” *Nature*, vol. 479, no. 7373. Nature Publishing Group, pp. 317–323, 17-Nov-2011.
- [5] S. H. Bae *et al.*, “Graphene-assisted spontaneous relaxation towards dislocation-free heteroepitaxy,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 15, no. 4, pp. 272–276, 2020.
- [6] O. P. P. Yu B Bolkhovityanov, “GaAs epitaxy on Si substrates: modern status of research and engineering,” *Uspekhi Fiz. Nauk*, vol. 178, no. 5, p. 459, 2008.
- [7] M. Bahri, “Caractérisation structurale des hétérostructures à base de GaSb et de GaP épitaxiées sur Silicium (001),” Paris-Saclay, 2016.
- [8] Frederick Charles Fran and J.H. Van der Merwe, “One-dimensional dislocations. II. Misfitting monolayers and oriented overgrowth,” *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.*, vol. 198, no. 1053, pp. 216–225, Aug. 1949.
- [9] M. L. Lee, E. A. Fitzgerald, M. T. Bulsara, M. T. Currie, and A. Lochtefeld, “Strained Si, SiGe, and Ge channels for high-mobility metal-oxide- semiconductor field-effect transistors,” *Journal of Applied Physics*, vol. 97, no. 1. American Institute of PhysicsAIP, p. 11101, 01-Jan-2005.
- [10] J. C. Bean, T. T. Sheng, L. C. Feldman, A. T. Fiory, and R. T. Lynch, “Pseudomorphic growth of Ge x Si 1-x on silicon by molecular beam epitaxy,” 1984.
- [11] E. A. Fitzgerald *et al.*, “Totally relaxed Ge x Si 1- x layers with low threading dislocation densities grown on Si substrates,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 59, no. 7, pp. 811–813, Aug. 1991.
- [12] R. Beanland, D. J. Dunstan, and P. J. Goodhew, “Plastic relaxation and relaxed buffer layers for semiconductor epitaxy,” *Adv. Phys.*, vol. 45, no. 2, pp. 87–146, 1996.
- [13] “2.3.1 III-V Semiconductors.” [Online]. Available: https://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/semitech_en/kap_2/backbone/r2_3_1.html. [Accessed: 06-Jul-2020].
- [14] M. I. Bakti Utama *et al.*, “Recent developments and future directions in the growth of nanostructures by van der Waals epitaxy,” *Nanoscale*, vol. 5, no. 9, p. 3570, 2013.
- [15] A. Koma, “Van der Waals epitaxy-a new epitaxial growth method for a highly lattice-mismatched system,” *Thin Solid Films*, vol. 216, no. 1, pp. 72–76, 1992.
- [16] F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hasan, and A. C. Ferrari, “Graphene photonics and optoelectronics,” vol. 4, no. September, pp. 611–622, 2010.
- [17] A. K. Geim, “Graphene: Status and prospects,” *Science*, vol. 324, no. 5934. American Association for the Advancement of Science, pp. 1530–1534, 19-Jun-2009.
- [18] A. K. Geim and K. S. Novoselov, “The rise of graphene,” *Nat. Mater.*, vol. 6, no. 3, pp. 183–191, 2007.
- [19] S. Z. Butler *et al.*, “Progress, challenges, and opportunities in two-dimensional materials beyond graphene,” *ACS Nano*, vol. 7, no. 4. American Chemical Society, pp. 2898–2926, 23-Apr-2013.
- [20] Y. Liu, Y. Huang, and X. Duan, “Van der Waals integration before and beyond two-dimensional materials,” *Nature*, vol. 567, no. 7748, pp. 323–333, 2019.
- [21] Y. Alaskar, S. Arafin, I. Martinez-Velis, and K. L. Wang, “Heteroepitaxial Growth of III-V Semiconductors on 2D Materials,” *Two-dimensional Mater. - Synth. Charact. Potential Appl.*, 2016.
- [22] Y. Alaskar *et al.*, “Towards van der Waals Epitaxial Growth of GaAs on Si using a Graphene Buffer Layer,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 24, no. 42, pp. 6629–6638, 2014.
- [23] P. Gupta, A. A. Rahman, N. Hatui, M. R. Gokhale, M. M. Deshmukh, and A. Bhattacharya, “MOVPE growth of semipolar III-nitride semiconductors on CVD graphene,” *J. Cryst. Growth*, vol. 372, pp. 105–108, Jun. 2013.
- [24] Y. Kim *et al.*, “Remote epitaxy through graphene enables two-dimensional material-based layer transfer,” *Nature*, vol. 544, no. 7650, pp. 340–343, 2017.
- [25] J. Kim *et al.*, “Principle of direct van der Waals epitaxy of single-crystalline films on epitaxial graphene,” *Nat. Commun.*, vol. 5, p. 4836, 2014.
- [26] K. S. Novoselov *et al.*, “Electric field in atomically thin carbon films,” *Science (80-.)*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, Oct. 2004.

- [27] C. Xie, Y. Wang, Z. X. Zhang, D. Wang, and L. B. Luo, "Graphene/Semiconductor Hybrid Heterostructures for Optoelectronic Device Applications," *Nano Today*, vol. 19, pp. 41–83, 2018.
- [28] P. Thanh Trung, F. Joucken, J. Campos-Delgado, J. P. Raskin, B. Hackens, and R. Sporcken, "Direct growth of graphitic carbon on Si(111)," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, no. 1, pp. 1–5, 2013.
- [29] G. Wang *et al.*, "Direct growth of graphene film on germanium substrate," *Sci. Rep.*, vol. 3, no. 1, pp. 1–6, 2013.
- [30] L. Persichetti *et al.*, "Formation of extended thermal etch pits on annealed Ge wafers," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 462, no. August, pp. 86–94, 2018.
- [31] M. Liu *et al.*, "A graphene-based broadband optical modulator," *Nature*, vol. 474, no. 7349, pp. 64–67, Jun. 2011.
- [32] A. Pospischil *et al.*, "CMOS-compatible graphene photodetector covering all optical communication bands," 2013.
- [33] M. A. Herman, W. Richter, and H. Sitter, *Epitaxy*, 1st editio., vol. 62. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2004.
- [34] J. E. R. Ayers, John E., Tedi Kujofsa, Paul Rago, *Heteroepitaxy of Semiconductors*, Second Edi. Taylor & Francis, 2007.
- [35] W. T. Tsang, "Chemical beam epitaxy of InP and GaAs," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 45, no. 11, pp. 1234–1236, 1984.
- [36] W. T. Tsang, "A review of CBE, MOMBE and GSMBE," *J. Cryst. Growth*, vol. 111, no. 1–4, pp. 529–538, 1991.
- [37] G. J. D. and W. T. T. J. s. Foord, *Chemical Beam Epitaxy and Related Techniques*. JOHN WILEY & SON, 1997.
- [38] B. Lewis and J. C. Anderson, *Nucleation and Growth of Thin Films*. Academic press, 1978.
- [39] J. A. Venables, G. D. T. Spiller, and M. Hanbucken, "Nucleation and growth of thin films," *Reports Prog. Phys.*, vol. 47, no. 4, pp. 399–459, 1984.
- [40] K. Reichelt, "Nucleation and growth of thin films," *Vacuum*, vol. 38, no. 12, pp. 1083–1099, Jan. 1988.
- [41] N. T. K. Thanh, N. Maclean, and S. Mahiddine, "Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution," *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 15, pp. 7610–7630, 2014.
- [42] D. R. Cassar, "Solving the classical nucleation theory with respect to the surface energy," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 511, no. December, pp. 183–185, 2019.
- [43] M. Zinke-Allmang, L. C. Feldman, and M. H. Grabow, "Clustering on surfaces," *Surf. Sci. Rep.*, vol. 16, no. 8, pp. 377–463, 1992.
- [44] H. O. K. Kirchner, "Coarsening of grain-boundary precipitates," *Metall. Trans.*, vol. 2, no. 10, pp. 2861–2864, Oct. 1971.
- [45] J. Zhang, F. Huang, and Z. Lin, "Progress of nanocrystalline growth kinetics based on oriented attachment," *Nanoscale*, vol. 2, no. 1, pp. 18–34, 2010.
- [46] C. T. Campbell, "The Effect of Size-Dependent Nanoparticle Energetics on Catalyst Sintering," *Science (80-.)*, vol. 298, no. 5594, pp. 811–814, Oct. 2002.
- [47] C. Wagner, "Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen (Ostwald-Reifung)," *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie*, vol. 65, no. 7–8, pp. 581–591, Sep. 1961.
- [48] I. M. Lifshitz and V. V. Slyozov, "The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 19, no. 1–2, pp. 35–50, Apr. 1961.
- [49] N. Bartelt, W. Theis, and R. Tromp, "Ostwald ripening of two-dimensional islands on Si(001)," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 54, no. 16, pp. 11741–11751, 1996.
- [50] L. Shi and D. O. Northwood, "A Note on Ostwald Ripening Kinetics and Reaction Rate Theory," *Phys. Status Solidi*, vol. 133, no. 1, pp. K1–K5, 1992.
- [51] F. Huang, H. Zhang, and J. F. Banfieldt, "Two-stage crystal-growth kinetics observed during hydrothermal coarsening of nanocrystalline ZnS," *Nano Lett.*, vol. 3, no. 3, pp. 373–378, 2003.
- [52] S. F. Yoon, Y. B. Miao, K. Radhakrishnan, and S. Swaminathan, "Optical and structural characterizations for optimized growth of In_{0.52}Al_{0.48}As on InP substrates by molecular beam epitaxy," *Mater. Sci. Eng. B-Solid State Mater. Adv. Technol.*, vol. 35, no. 1–3, pp. 109–116, 1995.
- [53] J. E. Oh, P. K. Bhattacharya, Y. C. Chen, O. Aina, and M. Mattingly, "The dependence of the electrical and optical properties of molecular beam epitaxial In_{0.52}Al_{0.48}As on growth parameters: Interplay of surface kinetics and thermodynamics," *J. Electron. Mater.*, vol. 19, no. 5, pp. 435–441, May 1990.
- [54] A. S. Brown, "The effect of inhibited growth kinetics on GaInAs and AlInAs alloy and interface quality,"

- J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, vol. 7, no. 2, p. 384, Mar. 1989.
- [55] R. Houdré, F. Gueissaz, M. Gailhanou, J. D. Ganière, A. Rudra, and M. Ilegems, "Characterization of InGaAs and InAlAs layers on InP by four-crystal high resolution X-ray diffraction and wedge transmission electron microscopy," *J. Cryst. Growth*, vol. 111, no. 1–4, pp. 456–460, May 1991.
- [56] D. F. Welch, G. W. Wicks, L. F. Eastman, P. Parayanthal, and F. H. Pollak, "Improvement of optical characteristics of Al_{0.48}In_{0.52}As grown by molecular beam epitaxy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 46, no. 2, pp. 169–171, 1985.
- [57] S. F. Yoon, "An investigation of the effects of high arsenic overpressure on the growth of In_{0.52}Al_{0.48}As on InP substrates by molecular beam epitaxy," *J. Cryst. Growth*, vol. 178, no. 3, pp. 207–212, 1997.
- [58] E. Tournié, Y. H. Zhang, N. J. Pulsford, and K. Ploog, "Structural and optical properties of Al_{0.48}In_{0.52}As layers grown on InP by molecular beam epitaxy: Influence of the substrate temperature and of a buffer layer," *J. Appl. Phys.*, vol. 70, no. 12, pp. 7362–7369, 1991.
- [59] S. T. Chou and K. Y. Cheng, "High quality In_{0.52}Al_{0.48}As grown by modulated arsenic molecular beam epitaxy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 63, no. 20, pp. 2815–2817, 1993.
- [60] M. E. Sherwin, "Chemical beam epitaxy growth of high-quality InAlAs using TMAA," *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, vol. 10, no. 2, p. 943, 1992.
- [61] G. J. Davies *et al.*, "The growth and characterization of nominally undoped Al_{1-x}In_xAs grown by molecular beam epitaxy," *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 2, no. 1, pp. 219–223, 1984.
- [62] W. Lee, "The growth of high mobility InGaAs and InAlAs layers by molecular beam epitaxy," *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, vol. 4, no. 2, p. 536, 1986.
- [63] L. Aina, M. Mattingly, A. Fathimulla, E. A. Martin, L. O. U. G. H. R. A. N. Tom, and L. Stecker, "OMVPE GROWTH OF AlInAs AND DEVICE QUALITY AlInAs-BASED HETEROSTRUCTURES," *J. Cryst. Growth*, vol. 93, pp. 911–918, 1988.
- [64] R. Bhat *et al.*, "Growth of high quality AlInAs by low pressure organometallic chemical vapor deposition for high speed and optoelectronic device applications," *J. Cryst. Growth*, vol. 108, no. 3–4, pp. 441–448, 1991.
- [65] M. Kamada, H. Ishikawa, S. Miwa, and G. E. Stillman, "The effects of oxygen on the electronic and optical properties of AlInAs layers lattice-matched to InP substrates grown by atmospheric-pressure metal-organic chemical vapor deposition," *J. Appl. Phys.*, vol. 73, no. 8, pp. 4004–4008, 1993.
- [66] S. B. and B. H. H. Junmo Kang, Dolly Shin, "Graphene transfer : key for applications," *Nanoscale*, vol. 4, pp. 5527–5537, 2012.
- [67] D. Akinwande, N. Petrone, and J. Hone, "Two-dimensional flexible nanoelectronics," *Nat. Commun.*, vol. 5, pp. 1–12, 2015.
- [68] Y. Wu, S. Wang, and K. Komvopoulos, "A review of graphene synthesis by indirect and direct deposition methods," *J. Mater. Res.*, vol. 35, no. 1, pp. 76–89, 2020.
- [69] W. Han, R. K. Kawakami, M. Gmitra, and J. Fabian, "Graphene spintronics," vol. 9, no. October, 2014.
- [70] H. Huang *et al.*, "Chemical-sensitive graphene modulator with a memory effect for internet-of-things applications," no. September 2015, pp. 1–9, 2016.
- [71] F. H. L. Koppens, D. E. Chang, and F. J. García De Abajo, "Graphene plasmonics: A platform for strong light-matter interactions," *Nano Lett.*, vol. 11, no. 8, pp. 3370–3377, Aug. 2011.
- [72] I. H. Son *et al.*, "Silicon carbide-free graphene growth on silicon for lithium-ion battery with high volumetric energy density," *Nat. Commun.*, vol. 6, Jun. 2015.
- [73] C. Liu, Z. Yu, D. Neff, A. Zhamu, and B. Z. Jang, "Graphene-Based Supercapacitor with an Ultrahigh Energy Density," pp. 4863–4868, 2010.
- [74] V. P. Pham, H.-S. Jang, D. Whang, and J.-Y. Choi, "Direct growth of graphene on rigid and flexible substrates: progress, applications, and challenges," *Chem. Soc. Rev.*, 2017.
- [75] J. M. Blocher, M. F. Browning, and D. M. Barrett, "Chemical Vapor Deposition of Ceramic Materials," in *Emergent Process Methods for High-Technology Ceramics*, Boston, MA: Springer US, 1984, pp. 299–316.
- [76] C. E. Morosanu, *Thin Films by Chemical Vapour Deposition*. Elsevier, 1990.
- [77] R. Muñoz and C. Gómez-Aleixandre, "Review of CVD Synthesis of Graphene," *Chem. Vap. Depos.*, vol. 19, no. 10–11–12, pp. 297–322, Dec. 2013.
- [78] K. E. Whitener and P. E. Sheehan, "Graphene synthesis," *Diamond and Related Materials*, vol. 46. Elsevier Ltd, pp. 25–34, 01-Jun-2014.
- [79] Y. Zhang, L. Zhang, and C. Zhou, "Review of chemical vapor deposition of graphene and related applications," *Acc. Chem. Res.*, vol. 46, no. 10, pp. 2329–2339, 2013.
- [80] L. Tai *et al.*, "Direct Growth of Graphene on Silicon by Metal-Free Chemical Vapor Deposition," *Nano-*

- Micro Lett.*, vol. 10, no. 2, pp. 1–9, 2018.
- [81] K. Kim, J. Y. Choi, T. Kim, S. H. Cho, and H. J. Chung, “A role for graphene in silicon-based semiconductor devices,” *Nature*, vol. 479, no. 7373, pp. 338–344, 2011.
- [82] B. Liu, N. Xuan, K. Ba, X. Miao, M. Ji, and Z. Sun, “Towards the standardization of graphene growth through carbon depletion, refilling and nucleation,” *Carbon N. Y.*, vol. 119, pp. 350–354, Aug. 2017.
- [83] S. Yin *et al.*, “Chemical vapor deposition growth of scalable monolayer polycrystalline graphene films with millimeter-sized domains,” *Mater. Lett.*, vol. 215, pp. 259–262, Mar. 2018.
- [84] M. P. Lavin-Lopez, L. Sanchez-Silva, J. L. Valverde, and A. Romero, “CVD-graphene growth on different polycrystalline transition metals,” *AIMS Mater. Sci.*, vol. 4, no. 1, pp. 194–208, Jan. 2017.
- [85] Q. Yu, J. Lian, S. Siriponglert, H. Li, Y. P. Chen, and S. S. Pei, “Graphene segregated on Ni surfaces and transferred to insulators,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 11, p. 113103, Sep. 2008.
- [86] A. Kasikov *et al.*, “The optical properties of transferred graphene and the dielectrics grown on it obtained by ellipsometry,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 437, pp. 410–417, Apr. 2018.
- [87] X. Xu *et al.*, “Ultrafast epitaxial growth of metre-sized single-crystal graphene on industrial Cu foil,” *Sci. Bull.*, vol. 62, no. 15, pp. 1074–1080, Aug. 2017.
- [88] H. T. Chin, J. J. Lee, M. Hofmann, and Y. P. Hsieh, “Impact of growth rate on graphene lattice-defect formation within a single crystalline domain,” *Sci. Rep.*, vol. 8, no. 1, p. 4046, Dec. 2018.
- [89] I. V. Vlassioux *et al.*, “Evolutionary selection growth of two-dimensional materials on polycrystalline substrates,” *Nat. Mater.*, vol. 17, no. 4, pp. 318–322, Apr. 2018.
- [90] P. Thanh Trung, F. Joucken, J. Campos-Delgado, J. P. Raskin, B. Hackens, and R. Sporken, “Direct growth of graphitic carbon on Si(111),” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, no. 1, p. 013118, Jan. 2013.
- [91] K. B. Kim, C. M. Lee, and J. Choi, “Catalyst-free direct growth of triangular nano-graphene on all substrates,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 30, pp. 14488–14493, Aug. 2011.
- [92] J. Hackley, D. Ali, J. Dipasquale, J. D. Demaree, and C. J. K. Richardson, “Graphitic carbon growth on Si(111) using solid source molecular beam epitaxy,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, no. 13, p. 133114, Sep. 2009.
- [93] P. W. Loscutoff and S. F. Bent, “REACTIVITY OF THE GERMANIUM SURFACE: Chemical Passivation and Functionalization,” *Annu. Rev. Phys. Chem.*, vol. 57, no. 1, pp. 467–495, May 2006.
- [94] R. I. Scace and G. A. Slack, “Solubility of carbon in silicon and germanium,” *J. Chem. Phys.*, vol. 30, no. 6, pp. 1551–1555, 1959.
- [95] M. Lukosius *et al.*, “Metal-Free CVD Graphene Synthesis on 200 mm Ge/Si(001) Substrates,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 49, pp. 33786–33793, 2016.
- [96] W. Bao *et al.*, “Controlled ripple texturing of suspended graphene and ultrathin graphite membranes,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 4, no. 9, pp. 562–566, 2009.
- [97] J. H. Lee *et al.*, “Wafer-scale growth of single-crystal monolayer graphene on reusable hydrogen-terminated germanium,” *Science (80-.)*, vol. 344, no. 6181, pp. 286–289, 2014.
- [98] C. D. Mendoza, P. G. Caldas, F. L. Freire, and M. E. H. Maia da Costa, “Growth of single-layer graphene on Ge (1 0 0) by chemical vapor deposition,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 447, pp. 816–821, 2018.
- [99] A. M. Scaparro *et al.*, “Investigating the CVD Synthesis of Graphene on Ge(100): Toward Layer-by-Layer Growth,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 48, pp. 33083–33090, 2016.
- [100] B. Kiraly *et al.*, “Electronic and Mechanical Properties of Graphene-Germanium Interfaces Grown by Chemical Vapor Deposition,” *Nano Lett.*, vol. 15, no. 11, pp. 7414–7420, 2015.
- [101] I. Pasternak *et al.*, “Graphene growth on Ge(100)/Si(100) substrates by CVD method,” *Sci. Rep.*, vol. 6, no. 1, pp. 1–7, 2016.
- [102] O. Fursenko, M. Lukosius, G. Lupina, J. Bauer, C. Villringer, and A. Mai, “Development of graphene process control by industrial optical spectroscopy setup,” 2017.
- [103] G. Lupina *et al.*, “Graphene Synthesis and Processing on Ge Substrates,” *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2017.
- [104] P. Dabrowski *et al.*, “The study of the interactions between graphene and Ge(001)/Si(001),” *Nano Res.*, vol. 10, no. 11, pp. 3648–3661, 2017.
- [105] J. Dabrowski *et al.*, “Understanding the growth mechanism of graphene on Ge/Si(001) surfaces.”
- [106] J. Tesch, E. Voloshina, M. Fonin, and Y. Dedkov, “Growth and electronic structure of graphene on semiconducting Ge(110),” *Carbon N. Y.*, 2017.
- [107] K. M. McElhinny, R. M. Jacobberger, A. J. Zaug, M. S. Arnold, and P. G. Evans, “Graphene-induced Ge (001) surface faceting,” *Surf. Sci.*, 2016.
- [108] I. Pasternak *et al.*, “Large-area high-quality graphene on Ge(001)/Si(001) substrates,” *Nanoscale*, vol. 8,

- no. 21, pp. 11241–11247, 2016.
- [109] J. W. Matthews and A. E. Blakeslee, “Defects in epitaxial multilayers: I. Misfit dislocations,” *J. Cryst. Growth*, vol. 27, pp. 118–125, Dec. 1974.
- [110] J. Narayan and B. C. Larson, “Domain epitaxy: A unified paradigm for thin film growth,” *J. Appl. Phys.*, vol. 93, no. 1, pp. 278–285, Jan. 2003.
- [111] A. Koma, K. Sunouchi, and T. Miyajima, “Fabrication and characterization of heterostructures with subnanometer thickness,” *Microelectron. Eng.*, vol. 2, no. 1–3, pp. 129–136, Oct. 1984.
- [112] Y. Alaskar *et al.*, “Towards van der Waals Epitaxial Growth of GaAs on Si using a Graphene Buffer Layer,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 24, no. 42, pp. 6629–6638, 2014.
- [113] Y. Alaskar *et al.*, “Theoretical and experimental study of highly textured GaAs on silicon using a graphene buffer layer,” *J. Cryst. Growth*, vol. 425, pp. 268–273, Jul. 2015.
- [114] J. Yoo *et al.*, “Enhanced nucleation of germanium on graphene: Via dipole engineering,” *Nanoscale*, vol. 10, no. 12, pp. 5689–5694, 2018.
- [115] W. Xiao, Z. Yan, S. Singh Kushvaha, M. Xu, and X.-S. Wang, “DIFFERENT GROWTH BEHAVIOR OF Ge, Al AND Sb ON GRAPHITE,” 2006.
- [116] S. Mukherjee *et al.*, “Growth and Luminescence of Polytypic InP on Epitaxial Graphene,” *Adv. Funct. Mater.*, 2018.
- [117] W. Kong *et al.*, “Polarity governs atomic interaction through two-dimensional materials,” *Nat. Mater.*, vol. 17, no. 11, pp. 999–1004, 2018.
- [118] Y. Kobayashi, K. Kumakura, T. Akasaka, and T. Makimoto, “Layered boron nitride as a release layer for mechanical transfer of GaN-based devices,” *Nature*, vol. 484, no. 7393, pp. 223–227, Apr. 2012.
- [119] H. Ago *et al.*, “Controlled van der Waals epitaxy of monolayer MoS₂ triangular domains on graphene,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 9, pp. 5265–5273, Mar. 2015.
- [120] K. El Hajraoui, “In-situ transmission electron microscopy studies of metal-Ge nanowire solid-state reactions,” Institut Néel - CNRS - Grenoble et de l’Université Grenoble Alpes Études, 2017.
- [121] “(No Title).” [Online]. Available: <http://www.protochips.com/wp-content/uploads/2017/10/Fusion-Brochure.pdf>. [Accessed: 01-Aug-2020].
- [122] A. B. Thierno Mamoudou Diallo, Mohammad Reza Aziziyan, Roxana Arvinte, Richard Arès, Simon Fafard, “CVD growth of high-quality graphene over Ge (100) by annihilation of thermal pits,” *Carbon N. Y.*, 2020.
- [123] A. K. Geim, “Graphene : Status and Prospects,” vol. 324, no. June, pp. 1530–1535, 2009.
- [124] I. V. G. and A. A. F. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, “Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films,” vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, 2016.
- [125] K. V. Emtsev *et al.*, “Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide,” *Nat. Mater.*, vol. 8, no. 3, pp. 203–207, 2009.
- [126] X. Li *et al.*, “Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils,” *Science (80-.)*, vol. 324, no. 5932, pp. 1312–1314, 2009.
- [127] K. S. Kim *et al.*, “Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes,” *Nature*, vol. 457, no. 7230, pp. 706–710, 2009.
- [128] R. W. Olesinski and G. J. Abbaschian, “The C-Ge (Carbon-Germanium) system,” *Bull. Alloy Phase Diagrams*, vol. 5, no. 5, pp. 484–486, 1984.
- [129] F. Schwierz, “Graphene transistors,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 5, no. 7, pp. 487–496, 2010.
- [130] Z. Sun, A. Martinez, and F. Wang, “Optical modulators with 2D layered materials,” *Nat. Photonics*, vol. 10, no. 4, pp. 227–238, 2016.
- [131] L. Persichetti *et al.*, “Abrupt changes in the graphene on Ge(001) system at the onset of surface melting,” *Carbon N. Y.*, vol. 145, pp. 345–351, Apr. 2019.
- [132] P. Dabrowski *et al.*, “Early oxidation stages of germanium substrate in the graphene/Ge(001)system,” *Carbon N. Y.*, vol. 149, pp. 290–296, 2019.
- [133] G. J. Russell and D. Haneman, “Vacuum Thermal Etching of Germanium and Silicon Surfaces,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 114, no. 4, pp. 398–403, 1967.
- [134] T. Gabort, “Epitaxial Growth of Gallium Arsenide on Germanium Substrates,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 111, no. 7, pp. 821–824, 1964.
- [135] T. Kawase *et al.*, “Metal-assisted chemical etching of Ge(100) surfaces in water toward nanoscale patterning,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 8, no. 1, pp. 1–7, 2013.
- [136] E. Billig, “Some defects in crystals grown from the melt,” *Proc. R. Soc. London A*, vol. 236, pp. 352–383, 1956.

- [137] H. C. Gatos and M. C. Lavine, "Characteristics of the {111} Surfaces of the III-V Intermetallic Compounds," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 107, no. 5, pp. 427–433, 1960.
- [138] D. A. Hansen and J. B. Hudson, "The adsorption kinetics of molecular oxygen and the desorption kinetics of GeO on Ge(100)," *Surf. Sci.*, vol. 292, no. 1–2, pp. 17–32, 1993.
- [139] R. J. Kaiser *et al.*, "Germanium substrate loss during thermal processing," *Microelectron. Eng.*, vol. 88, no. 4, pp. 499–502, 2011.
- [140] H. C. Gatos and M. C. Lavine, "Crystallographic Orientation Effects on Some High Temperature Reactions of Germanium," *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, vol. 101, no. 3, pp. 983–1000, 1963.
- [141] R. Rojas Delgado *et al.*, "Passivation of Germanium by Graphene," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 20, pp. 17629–17636, 2017.
- [142] S. Rivillon, Y. J. Chabal, F. Amy, and A. Kahn, "Hydrogen passivation of germanium (100) surface using wet chemical preparation," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, no. 25, pp. 1–3, 2005.
- [143] B. Onsia *et al.*, "A study of the influence of typical wet chemical treatments on the germanium wafer surface," *Solid State Phenom.*, vol. 103–104, pp. 27–30, 2005.
- [144] J. J. Lander and J. Morrison, "Low-Energy Electron-Diffraction Study of the Surface Reactions of Germanium with Oxygen and with Iodine. II," *J. Appl. Phys.*, vol. 34, no. 5, pp. 1411–1415, 1963.
- [145] R. E. Schlier and H. E. Farnsworth, "Structure and adsorption characteristics of clean surfaces of germanium and silicon," *J. Chem. Phys.*, vol. 30, no. 4, pp. 917–926, 1959.
- [146] J. J. Lander, G. W. Gobeli, and J. Morrison, "Structural properties of cleaved silicon and germanium surfaces," *J. Appl. Phys.*, vol. 34, no. 8, pp. 2298–2306, 1963.
- [147] C. Herring, *Structure and Properties of Solid Surfaces*. University of Chicago Press, 1953.
- [148] X. Wang *et al.*, "Experimental investigation on oxidation kinetics of germanium by ozone," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 390, pp. 472–480, 2016.
- [149] S. Sun, Y. Sun, Z. Liu, D. I. Lee, and P. Pianetta, "Roles of oxygen and water vapor in the oxidation of halogen terminated Ge(111) surfaces," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 23, pp. 87–90, 2006.
- [150] G. H. A. Abrenica, M. V. Lebedev, G. Okorn, D. H. Van Dorp, and M. Fingerle, "Wet-chemical bromination of Ge(100): A facile surface passivation tool," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 113, no. 6, pp. 1–5, 2018.
- [151] R. D. Schnell, F. J. Himpsel, A. Bogen, D. Rieger, and W. Steinmann, "Surface core-level shifts for clean and halogen-covered Ge(100) and Ge(111)," *Phys. Rev. B*, vol. 32, no. 12, pp. 8052–8056, 1985.
- [152] S. Sun, Y. Sun, Z. Liu, D. I. Lee, S. Peterson, and P. Pianetta, "Surface termination and roughness of Ge(100) cleaned by HF and HCl solutions," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 2, pp. 1–3, 2006.
- [153] A. T. J. V. S. and C. V. B. Onsia, T. Conard, S. De Gendt, M. Heyns, I. Hoflijck, P. Mertens, M. Meuris, G. Raskin, S. Sioncke, I. Teerlinck, "A Study of the Influence of Typical Wet Chemical Treatments on the germanium Wafer Surface," *Solid State Phenom.*, vol. 103–104, pp. 19–22, Apr. 2005.
- [154] G. Conte, D. Della Sala, F. Galluzzi, G. Grillo, C. Ostrifate, and C. Reita, "Optoelectronic properties of amorphous hydrogenated silicon-germanium alloys," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 5, no. 8, pp. 890–893, 1990.
- [155] H. Adhikari, P. C. McIntyre, S. Sun, P. Pianetta, and C. E. D. Chidsey, "Photoemission studies of passivation of germanium nanowires," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, no. 26, pp. 1–3, 2005.
- [156] G. H. A. Abrenica, M. V. Lebedev, G. Okorn, D. H. Van Dorp, and M. Fingerle, "Wet-chemical bromination of Ge(100): A facile surface passivation tool," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 113, no. 6, pp. 1–6, 2018.
- [157] J. Kim, J. McVittie, K. Saraswat, and Y. Nishi, "Passivation studies of germanium surfaces," *Solid State Phenom.*, vol. 134, pp. 33–36, 2008.
- [158] L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, "Raman spectroscopy in graphene," *Phys. Rep.*, vol. 473, no. 5–6, pp. 51–87, Apr. 2009.
- [159] L. Oakes *et al.*, "Surface engineered porous silicon for stable, high performance electrochemical supercapacitors," *Sci. Rep.*, vol. 3, no. 1, pp. 1–7, Oct. 2013.
- [160] T. Jawhari, A. Roid, and J. Casado, "Raman spectroscopic characterization of some commercially available carbon black materials," *Carbon N. Y.*, vol. 33, no. 11, pp. 1561–1565, Jan. 1995.
- [161] K. Lee and J. Ye, "Significantly improved thickness uniformity of graphene monolayers grown by chemical vapor deposition by texture and morphology control of the copper foil substrate," *Carbon N. Y.*, vol. 100, pp. 441–449, Apr. 2016.
- [162] A. Mohsin and A. Umair, "Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition Growth of Uniform, Monolayer Graphene by Improving the Texture of Copper Foil," *Graphene*, vol. 2, no. 1, pp. 8–13, Dec.

- 2014.
- [163] B. Wang *et al.*, “Effect of Cu substrate roughness on growth of graphene domains at atmospheric pressure,” *Mater. Lett.*, vol. 131, pp. 138–140, Sep. 2014.
- [164] Z. Luo *et al.*, “Effect of substrate roughness and feedstock concentration on growth of wafer-scale graphene at atmospheric pressure,” *Chem. Mater.*, vol. 23, no. 6, pp. 1441–1447, Mar. 2011.
- [165] P. Braeuninger-Weimer, B. Brennan, A. J. Pollard, and S. Hofmann, “Understanding and Controlling Cu-Catalyzed Graphene Nucleation: The Role of Impurities, Roughness, and Oxygen Scavenging,” *Chem. Mater.*, vol. 28, no. 24, pp. 8905–8915, Dec. 2016.
- [166] L. G. Cançado *et al.*, “Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies,” *Nano Lett.*, vol. 11, no. 8, pp. 3190–3196, Aug. 2011.
- [167] T. M. Diallo *et al.*, “Hybrid epitaxy technique for the growth of high-quality AlInAs and GaInAs layers on InP substrates,” *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 37, no. 3, p. 031208, May 2019.
- [168] B. R. Bennett and J. A. Del Alamo, “Mismatched InGaAs/InP and InAlAs/InP heterostructures with high crystalline quality,” *J. Appl. Phys.*, vol. 73, no. 7, pp. 3195–3202, 1993.
- [169] C. Lenox *et al.*, “Thin multiplication region InAlAs homojunction avalanche photodiodes,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 73, no. 6, pp. 783–784, 1998.
- [170] D. S. G. Ong, J. S. Ng, L. J. J. Tan, C. H. Tan, and J. P. R. David, “Temperature dependence of InP-based avalanche photodiodes,” *Conf. Proc. - Int. Conf. Indium Phosphide Relat. Mater.*, vol. 24, no. May, pp. 296–298, 2007.
- [171] N. K. Singh, J. S. Foord, P. J. Skevington, and G. J. Davies, “Growth and MBMS studies of reaction mechanisms for $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ CBE,” *J. Cryst. Growth*, vol. 120, no. 1–4, pp. 33–38, 1992.
- [172] W. T. Tsang *et al.*, “Chemical beam epitaxial growth of extremely high quality InGaAs on InP,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 49, no. 3, pp. 170–172, 1986.
- [173] and C. W. L. D. C. Reynolds, K. K. Bajaj, “Sharp-line photoluminescence spectra from GaAs-GaAlAs multiple-quantum-well structures,” *Phys. Rev. B*, vol. 29, no. 12, pp. 1–4, 1984.
- [174] F. Y. Juang, Y. Nashimoto, and P. K. Bhattacharya, “Molecular beam epitaxial growth and photoluminescence of near-ideal GaAs-Al $_x$ Ga $_{1-x}$ As single quantum wells,” *J. Appl. Phys.*, vol. 58, no. 5, pp. 1986–1989, 1985.
- [175] W. Hong, A. Chin, N. Debbar, J. Hinckley, P. K. Bhattacharya, and J. Singh, “Summary Abstract : Material properties and clustering in molecularbeam epitaxial $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ and $\text{In}_{1-x-y}\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{As}$ Summary Abstract : Material properties and clustering in molecular-beam,” *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Process. Phenom.*, vol. 800, no. 1987, pp. 156–158.
- [176] W. P. Hong, P. K. Bhattacharya, and J. Singh, “Nonrandom alloying in $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}/\text{InP}$ grown by molecular beam epitaxy,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 50, no. 10, pp. 618–620, 1987.
- [177] A. Sayari, N. Yahyaoui, M. Oueslati, H. Maaref, and K. Zellama, “Raman study of V/III flux ratio effect in InP/InAlAs/InP heterostructures grown by MOCVD,” *J. Raman Spectrosc.*, vol. 40, no. 8, pp. 1023–1027, 2009.
- [178] V. S. Sundaram, L. M. Fraas, and C. C. Samuel, “Group III Alkyl Source Purity Effect on the Quality of GaAs Grown with Tertiarybutylarsine,” vol. 20, no. 7, pp. 2–4, 1991.
- [179] C. D. Yerino, B. Liang, D. L. Huffaker, P. J. Simmonds, and M. L. Lee, “Review Article: Molecular beam epitaxy of lattice-matched InAlAs and InGaAs layers on InP (111)A, (111)B, and (110),” *J. Vac. Sci. Technol. B, Nanotechnol. and Microelectron. Mater. Process. Meas. Phenom.*, vol. 35, no. 1, p. 010801, 2017.
- [180] S. F. Yoon, Y. B. Miao, and K. Radhakrishnan, “Molecular beam epitaxial growth of high quality InAlAs on InP (100) substrates at very high arsenic pressures,” *Thin Solid Films*, vol. 279, no. 1–2, pp. 11–13, Jun. 1996.
- [181] I. Demir and S. Elagoz, “V/III ratio effects on high quality InAlAs for quantum cascade laser structures,” *Superlattices Microstruct.*, vol. 104, pp. 140–148, 2017.
- [182] D. A. Andrews and G. J. Davies, “The influence of growth conditions on the growth rate and composition of GaAs and GaInAs alloys grown by chemical beam epitaxy,” *J. Appl. Phys.*, vol. 67, no. 6, pp. 3187–3189, 1990.
- [183] S. J. Bass *et al.*, “Effect of growth temperature on the optical, electrical and crystallographic properties of epitaxial indium gallium arsenide grown by MOCVD in an atmospheric pressure reactor,” *J. Cryst. Growth*, vol. 79, no. 1–3, pp. 378–385, 1986.
- [184] J. L. Benchimol, F. Alexandre, Y. Gao, and F. Alaoui, “Growth parameter dependence of background doping level in GaAs, $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ and $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ grown by metalorganic molecular beam epitaxy,”

- J. Cryst. Growth*, vol. 95, no. 1–4, pp. 150–153, 1989.
- [185] and S. S. F. Yoon, Y. B. Miao, K. Radhakrishnan, “On the substrate temperature dependence of the properties of In_{0.52}Al_{0.48}As/InP structures grown by molecular beam epitaxy,” *Mater. Res.*, no. May 2014, pp. 2749–2756, 1996.
- [186] M. Udhayasankar, J. Kumar, and P. Ramasamy, “Chemical beam epitaxial growth of AlInAs and investigations of electrolytes for ECV profiling,” *J. Cryst. Growth*, vol. 268, no. 3-4 SPEC. ISS., pp. 389–395, 2004.
- [187] M. Uchida and G. Araki, “The epitaxial growth of high electron mobility InGaAs by metalorganic chemical vapor deposition with triethylindium for InP-based HEMTS,” *2006 Int. Conf. Indium Phosphide Relat. Mater. Conf. Proc.*, pp. 396–399, 2006.
- [188] A. Chandra, C. E. C. Wood, D. W. Woodard, and L. F. Eastman, “Surface and interface depletion corrections to free carrier-density determinations by hall measurements,” *Solid. State. Electron.*, vol. 22, no. 7, pp. 645–650, Jul. 1979.
- [189] www.leguideits.fr, “<http://www.leguideits.fr/guides-its/dossiers--fiches-techniques/dossiers--fiches-techniques-6/v2-relation-pression-temper.pdf>”.
- [190] S. F. Yoon, “Growth of In_{0.52}Al_{0.48}As on InP substrates by molecular beam epitaxy: some effects of V/III flux ratio variation,” *Superlattices Microstruct.*, vol. 23, no. 2, pp. 535–542, Feb. 1998.
- [191] W.-Y. Choi, “Growth optimization of molecular beam epitaxy grown InAlAs on InP,” *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, vol. 12, no. 2, p. 1013, 1994.
- [192] J. E. Ayers, *HETEROEPITAXY OF SEMICONDUCTORS THEORY, GROWTH, AND CHARACTERIZATION*. 2007.
- [193] M. L. P. Ribeiro, B. Yavich, C. V. B. Tribuzy, and P. L. Souza, “Carbon doping of InAlAs layers grown by metalorganic vapor phase epitaxy,” *Brazilian J. Phys.*, vol. 32, no. 2a, pp. 362–365, 2002.
- [194] S. M. Olsthoorn, F. A. J. M. Driessen, A. P. A. M. Eijkelenboom, and L. J. Giling, “Photoluminescence and photoluminescence excitation spectroscopy of Al_{0.48}In_{0.52}As,” *J. Appl. Phys.*, vol. 73, no. 11, pp. 7798–7803, 1993.
- [195] J. F. Carlin, A. Rudra, and M. Ilegems, “Pseudomorphic InGaAs/In(Ga) P bidimensional electron gas grown by chemical beam epitaxy,” *J. Cryst. Growth*, vol. 164, no. 1–4, pp. 470–475, 1996.
- [196] K. S. K. Minami, J. Jogo, Y. Morishita, T. Ishibashi, “RHEED observation of the growth of chalcopyrite-type MnGeP₂ on GaAs(0 0 1) substrate using Ge–buffer layer,” *Int. Polym. Sci. Technol.*, vol. 42, no. 5, pp. T1–T5, 2005.
- [197] F. Genova, G. Morello, G. Autore, and L. Gastaldi, “CBE growth of InGaAs for optoelectronic applications,” *J. Cryst. Growth*, vol. 107, no. 1–4, pp. 1065–1067, 1991.
- [198] M. Udhayasankar, J. Kumar, and P. Ramasamy, “Growth and characterisation of InGaAs(P) by CBE technique,” *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, vol. 5, no. 1, pp. 75–87, 2003.
- [199] B. C. Johnson, “High-speed InP/InGaAsP/InGaAs Avalanche Photodiodes Grown,” vol. 24, no. 3, pp. 496–500, 1988.
- [200] Y. Wang *et al.*, “Photoluminescence Study of the Interface Fluctuation Effect for InGaAs/InAlAs/InP Single Quantum Well with Different Thickness,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 12, no. 1, p. 229, Dec. 2017.
- [201] A. C. M. Hjiri , A. Ben Jazia , H. Mejri , F. Hassen , H. Maaref *, F. Peiro, “Growth temperature effects on the optical properties of Si modulation-doped In Ga As/ In Al As /InP heterostructures,” *Microelectron. Eng.*, vol. 51–52, pp. 461–467, 2000.
- [202] Y. Iimura, K. Nagata, Y. Aoyagi, and S. Namba, “Surface segregation of indium during growth of InGaAs in chemical beam epitaxy,” *J. Cryst. Growth*, vol. 105, no. 1–4, pp. 230–233, 1990.
- [203] Jiun-Yun Li, “Material Growth of InGaAs/InAlAs Superlattices for Quantum Cascade Laser Application,” University of Maryland, College Park, 2007.
- [204] A. B. Thierno Mamoudou Diallo, Mohammad Reza Aziziyan, Roxana Arvinte, Gilles Patriarche, Jean-Christophe Harmand, Richard Arès, Simon Fafard, “In-situ transmission electron microscopy (TEM) observation of germanium (Ge) growth on freestanding graphene: New insights from real-time studies,” *Science (80-.)*, 2020.
- [205] S. H. Bae *et al.*, “Integration of bulk materials with two-dimensional materials for physical coupling and applications,” *Nat. Mater.*, vol. 18, no. 6, pp. 550–560, 2019.
- [206] D. Ruzmetov *et al.*, “Vertical 2D/3D Semiconductor Heterostructures Based on Epitaxial Molybdenum Disulfide and Gallium Nitride,” *ACS Nano*, vol. 10, pp. 3580–3588, 2016.
- [207] L. Britnell *et al.*, “Field-effect tunneling transistor based on vertical graphene heterostructures,” *Science (80-.)*, vol. 335, no. 6071, pp. 947–950, Feb. 2012.

- [208] W. J. Yu *et al.*, “Vertically stacked multi-heterostructures of layered materials for logic transistors and complementary inverters,” *Nat. Mater.*, vol. 12, no. 3, pp. 246–252, Mar. 2013.
- [209] H. Yang *et al.*, “Graphene barristor, a triode device with a gate-controlled Schottky barrier,” *Science (80-.)*, vol. 336, no. 6085, pp. 1140–1143, Jun. 2012.
- [210] K. Chung, C.-H. Lee, and G.-C. Yi, “Transferable GaN Layers Grown on ZnO-Coated Graphene Layers for Optoelectronic Devices,” *Science (80-.)*, vol. 330, no. 6004, pp. 655–657, Oct. 2010.
- [211] C. H. Liu, Y. C. Chang, T. B. Norris, and Z. Zhong, “Graphene photodetectors with ultra-broadband and high responsivity at room temperature,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 9, no. 4, 2014.
- [212] N. Nerngchamnong, L. Yuan, D. C. Qi, J. Li, D. Thompson, and C. A. Nijhuis, “The role of van der Waals forces in the performance of molecular diodes,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 8, no. 2, pp. 113–118, Jan. 2013.
- [213] Y. J. Hong, J. W. Yang, W. H. Lee, R. S. Ruoff, K. S. Kim, and T. Fukui, “Van der Waals Epitaxial Double Heterostructure: InAs/Single-Layer Graphene/InAs,” *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 47, pp. 6847–6853, 2013.
- [214] Y. Wang *et al.*, “Van der Waals contacts between three-dimensional metals and two-dimensional semiconductors,” *Nature*, vol. 568, no. 7750, pp. 70–74, Apr. 2019.
- [215] S. Mukherjee *et al.*, “Growth and Luminescence of Polytypic InP on Epitaxial Graphene,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 28, 2018.
- [216] P. Periwal *et al.*, “Catalytically mediated epitaxy of 3D semiconductors on van der Waals substrate,” *Appl. Phys. Rev.*, vol. 7, no. July, 2020.
- [217] W. Kong *et al.*, “Polarity governs atomic interaction through two-dimensional materials,” *Nat. Mater.*, vol. 17, no. 11, pp. 999–1004, 2018.
- [218] B. J. Kim, J. Tersoff, S. Kodambaka, M. C. Reuter, E. A. Stach, and F. M. Ross, “Kinetics of individual nucleation events observed in nanoscale vapor-liquid-solid growth,” *Science (80-.)*, vol. 322, no. 5904, pp. 1070–1073, Nov. 2008.
- [219] F. Panciera *et al.*, “Phase Selection in Self-catalyzed GaAs Nanowires,” *Nano Lett.*, vol. 20, no. 3, pp. 1669–1675, 2020.
- [220] J. C. Harmand *et al.*, “Atomic Step Flow on a Nanofacet,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 121, no. 16, p. 166101, 2018.
- [221] Y. J. Hong and T. Fukui, “Controlled van der waals heteroepitaxy of InAs nanowires on carbon honeycomb lattices,” *ACS Nano*, vol. 5, no. 9, pp. 7576–7584, Sep. 2011.
- [222] A. M. Munshi *et al.*, “Vertically aligned GaAs nanowires on graphite and few-layer graphene: Generic model and epitaxial growth,” *Nano Lett.*, vol. 12, no. 9, pp. 4570–4576, Sep. 2012.
- [223] K. F. Kelton, “Crystal Nucleation in Liquids and Glasses,” *Solid State Phys. - Adv. Res. Appl.*, vol. 45, no. C, pp. 75–177, Jan. 1991.
- [224] S. Sauze *et al.*, “Integration of 3D nanographene into mesoporous germanium,” *Nanoscale*, 2020.
- [225] E. Cahyadi, “Adsorption of Carbon, Silicon, and Germanium Adatoms on Graphene Sheet,” UNIVERSITY OF CALIFORNIA Los Angeles, UCLA, 2012.
- [226] V. N. E. Robinson and J. L. Robins, “Nucleation kinetics of gold deposited onto UHV cleaved surfaces of NaCl and KBr,” *Thin Solid Films*, vol. 20, no. 1, pp. 155–175, Jan. 1974.
- [227] P. Sutter and E. Sutter, “Growth Mechanisms of Anisotropic Layered Group IV Chalcogenides on van der Waals Substrates for Energy Conversion Applications,” *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 1, no. 6, pp. 3026–3034, 2018.
- [228] H. Zheng, R. K. Smith, Y. W. Jun, C. Kisielowski, U. Dahmen, and A. Paul Alivisatos, “Observation of single colloidal platinum nanocrystal growth trajectories,” *Science (80-.)*, vol. 324, no. 5932, pp. 1309–1312, 2009.
- [229] F. Haußer and A. Voigt, “Ostwald ripening of two-dimensional homoepitaxial islands,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 72, no. 3, pp. 1–11, 2005.
- [230] A. M. Munshi *et al.*, “Vertically aligned GaAs nanowires on graphite and few-layer graphene: Generic model and epitaxial growth,” *Nano Lett.*, vol. 12, no. 9, pp. 4570–4576, 2012.
- [231] Z. Lu *et al.*, “Remote epitaxy of copper on sapphire through monolayer graphene buffer,” *Nanotechnology*, vol. 29, no. 44, 2018.
- [232] H. Gao, J. Zhou, M. Lu, W. Fa, and Y. Chen, “First-principles study of the IVA group atoms adsorption on graphene,” *J. Appl. Phys.*, vol. 107, no. 11, 2010.
- [233] Kengo Nakada and Akira Ishii, “DFT calculations for adatoms adsorption on graphene,” InTech, 2011, p. 376.
- [234] K. Nakada and A. Ishii, “Migration of adatom adsorption on graphene using DFT calculation,” *Solid State Commun.*, vol. 151, no. 1, pp. 13–16, 2011.

- [235] S. Chae *et al.*, “Lattice Transparency of Graphene,” *Nano Lett.*, vol. 17, no. 3, pp. 1711–1718, Mar. 2017.
- [236] M. Lozada-Hidalgo *et al.*, “Sieving hydrogen isotopes through two-dimensional crystals,” *Science (80-.)*, vol. 351, no. 6268, pp. 68–70, 2016.
- [237] P. Z. Sun *et al.*, “Limits on gas impermeability of graphene,” *Nature*, vol. 579, no. 7798, pp. 229–232, 2020.
- [238] E. Griffin *et al.*, “Proton and Li-Ion Permeation through Graphene with Eight-Atom-Ring Defects,” *ACS Nano*, vol. 14, no. 6, pp. 7280–7286, 2020.
- [239] L. Tsetseris and S. T. Pantelides, “Graphene: An impermeable or selectively permeable membrane for atomic species?,” *Carbon N. Y.*, vol. 67, pp. 58–63, 2014.
- [240] V. Berry, “Impermeability of graphene and its applications,” *Carbon N. Y.*, vol. 62, pp. 1–10, 2013.